

Emaillierungen für Edelstähle

Dissertation

zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bianca Heid

aus Andernach

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

07. Dezember 2007

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal durchgeführt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Schade

Hauptberichterstatte:r: Prof. Dr. rer. nat. Günther Heinz Frischat

Berichterstatte:r: Prof. Dr. sc. nat. Peter Hellmold

Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. H. Frischat und Herrn Prof. Dr. P. Hellmold für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Dr. J. Deubener danke ich für die Übernahme des Koreferats und die gute Zusammenarbeit.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) und dem Deutschen Email Verband e. V. (DEV) sei für die freundliche Unterstützung der Arbeit gedankt.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bedanken bei:

- der Firma Alape GmbH aus Goslar, hier besonders bei Herrn Zander, für die Unterstützung bei der Vorbehandlung der Edelstahlbleche und die vielen Gespräche,
- der Firma Wendel GmbH aus Dillenburg, hier besonders bei Herrn Dr. Wendel, für die Bereitstellung der Emailrohstoffe, die Unterstützung bei der Probenherstellung und die zahlreichen hilfreichen Gespräche und Diskussionen.

Für die gute Zusammenarbeit und die vielfältige Unterstützung danke ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe, vor allem der Arbeitsgruppe Glas. Besonders bedanke ich mich bei Frau L. Backnäs, Herrn Dr. H. Bornhöft, Frau R. Bruns, Herrn Dr. B. Dittert, Frau A. Dittmar, Herrn R. Görke, Frau L. Grygarova, Frau Dr. G. Hensch, Herrn R. Holly, Herrn Dr. N. Janakiraman, Frau A. Lür, Frau B. Mühlhan, Frau Dr. M. Ostafin, Frau B. Palm, Herrn S. Palm, Herrn T. Peter, Herrn R. Putzig, Frau C. Serban und Frau A. Thiel.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Freund, meinen Eltern, meiner Schwester und allen Freunden, die mich während meiner Arbeit motiviert und unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Grundlagen und Lösungswege.....	5
2.1	Emailhaftung auf Edelstahl	5
2.2	Verbesserung der Haftung zwischen Edelstahl und Email	8
2.3	Emaillierbarkeit von Edelstahl	13
2.4	Möglichkeiten zur Beeinflussung des Edelstahl/Email-Verbundes	14
2.4.1	Einfluss der Emailzusammensetzung.....	14
2.4.2	Einfluss des Ausdehnungskoeffizienten	16
2.4.3	Einfluss der Brennbedingungen, des Metallsubstrates und der Beschichtungsvarianten	17
2.5	Einsatz der statistischen Versuchsplanung bei der Emailentwicklung	19
2.5.1	Vorteile des Einsatzes der statistischen Versuchsplanung bei der Emailentwicklung	19
2.5.2	Grundlagen der statistischen Versuchsplanung	19
2.5.3	Planung.....	21
2.5.4	Durchführung.....	23
2.5.5	Auswertung	23
2.5.6	Bestätigung.....	30
2.5.7	Vergleich von D-optimalen Versuchsplänen gegenüber vollständigen, faktoriellen Versuchsplänen.....	31
2.6	Lösungswege	35
3	Experimenteller Teil	37
3.1	Auswahl der Edelstahl-Sorten	37
3.2	Anwendung der statistischen Versuchsplanung	38
3.3	Herstellung der Fritten.....	39

3.4	Vorbehandlung der Stahlbleche	39
3.5	Herstellung emaillierter Bleche	41
3.6	Herstellung von Dilatometer-Stäbchen	41
3.7	Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Emails	42
3.8	Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten	43
3.9	Bestimmung der Fließlänge.....	44
3.10	Charakterisierung der Oberflächenqualität und des Glanzes	45
4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Einfluss der Vorbehandlung auf die Emailhaftung	46
4.2	Einfluss des Strahlprozesses auf die Oberflächenqualität des Emails	49
4.3	Einfluss der Edelstahl-Sorte auf die Emaillierbarkeit	51
4.4	Ergebnisse und Auswertung nach Anwendung der statistischen Versuchsplanung	52
4.4.1	Ergebnisse nach dem Versuchsplan	52
4.4.2	Überprüfung der Residuen auf Normalverteilung	56
4.4.3	Erstellung und Überprüfung des Modells	58
4.4.4	Rechnergestützte Auswertung der Rohstoff-Einflüsse	64
4.5	Vergleich der Rohstoff-Einflüsse aus den Ergebnissen nach der statistischen Versuchsplanung mit der Literatur.....	69
4.6	Bestätigungsversuche	71
4.7	Farbgebungsmöglichkeiten bei Edelstahl-Emails	73
4.8	Schlussfolgerungen zur Anwendbarkeit der Ergebnisse in der Praxis.....	76
5	Schlussbetrachtung.....	78
6	Literaturverzeichnis	81
7	Anhang.....	87
8	Symbolverzeichnis.....	97

0 Zusammenfassung

Edelstähle sind mechanisch und chemisch resistenter als „normaler“ Stahl und werden daher seltener emailliert. Auch Edelstähle können unter bestimmten Bedingungen korrodiert werden, so dass in diesen Fällen eine Emaillierung einen zusätzlichen Korrosionsschutz bedeutet. Ebenso wird die Abgabe von toxischen Legierungsbestandteilen wie Cr oder Ni verhindert, die ein Gesundheitsrisiko beinhalten. Weitere Vorteile sind die Vermeidung von unkontrollierten katalytischen Effekten, die durch den Kontakt von Reaktionsmedien mit den Legierungselementen des Edelstahls hervorgerufen werden können, und ein besseres hygienisches Verhalten der emaillierten Oberfläche im Vergleich zur Edelstahl-Oberfläche.

Aufgabe dieser Arbeit war die Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten (ADK) von Emails an die der Edelstähle durch die gezielte Variation der chemischen Zusammensetzung und der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Email-Rohstoffe auf den ADK und andere Eigenschaften des Emails bzw. des Edelstahl/Email-Verbundes. Als Nebenziel sollten die Farbgebungsmöglichkeiten solcher Emails untersucht werden.

Es wurden drei verschiedene Edelstähle verwendet: ein Cr-Stahl mit einem Ausdehnungskoeffizienten $ADK_{20-375^{\circ}C}$ von $12,2 \cdot 10^{-6}K^{-1}$, ein Duplex-Stahl mit einem $ADK_{20-375^{\circ}C}$ von $15,1 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ und ein Cr/Ni-Stahl mit einem $ADK_{20-375^{\circ}C}$ von $19,3 \cdot 10^{-6}K^{-1}$. Da Edelstähle einen wesentlich höheren Ausdehnungskoeffizienten haben als normale Emaillierstähle, mussten die Emails einerseits durch die gezielte Variation der chemischen Zusammensetzung in ihrem Ausdehnungskoeffizienten dem des Edelstahls angepasst werden, andererseits durften diese dadurch aber keine Nachteile in der chemischen Beständigkeit gegenüber konventionellen Emails aufweisen.

Um das angestrebte Forschungsziel zu erreichen, wurde die statistische Versuchsplanung angewendet. Mithilfe der Software MODDE 7 wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt und nach der Durchführung dieses Versuchsplans ein mathematischer Zusammenhang zwischen den untersuchten Faktoren und den gemessenen Zielgrößen hergestellt, aus dem sich objektive Aussagen über den Einfluss der Faktoren auf die Zielgrößen ableiten lassen. Des Weiteren ist es möglich, für jede Fritte-Zusammensetzung innerhalb des untersuchten Bereichs die Eigenschaften vorherzusagen oder für gewünschte Eigenschaften die benötigte Fritte-Zusammensetzung zu bestimmen.

Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf die Haftung des Emails auf Edelstahl zeigten, dass das Strahlen der Edelstahl-Bleche mit Korund für eine ausreichende Haftung

notwendig ist. Das Entfetten und Beizen der Edelstahl-Bleche führte dagegen nicht zum gewünschten Ziel, eine Haftung des Emails auf allen untersuchten Edelstahl-Sorten zu erreichen. Beim Strahlen ist darauf zu achten, dass nur kurz gestrahlt wird (< 1 min bei den verwendeten Blechen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$), da es sonst zu unerwünschten Fehlern in der Emailfläche kommen kann. Durch das Strahlen der Bleche wurde eine stabile Emaillierung ohne Abplatzungen erreicht.

Die Auswertung der Ergebnisse nach dem statistischen Versuchsplan mittels der Software MODDE 7 machte die Einflüsse der Fritte-Rohstoffe auf die untersuchten Eigenschaften des Emails deutlich. Ein Vergleich dieser Einflüsse mit den in der Literatur beschriebenen zeigte, dass die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen in den meisten Fällen die Literaturaussagen bestätigten. Nur der Einfluss der Rohstoffe auf den Glanz verhielt sich entgegengesetzt zu den in der Literatur angegebenen Wirkungen.

Bei der systematischen Entwicklung von im ADK angepassten Emails für die unterschiedlichen Edelstahl-Substrate ist es in dieser Arbeit gelungen, Emails herzustellen, die einen großen Bereich von ADK-Werten abdecken (ADK-Werte von $9,9 \dots 14,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Dadurch ist es möglich, für jeden der in dieser Arbeit verwendeten Edelstähle ein geeignetes Email auszuwählen, das zum einen im ADK angepasst ist und zum anderen eine gute chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf aufweist. Mithilfe des erstellten Modells lassen sich vor allem für die Messungen mit dem Dilatometer (ADK, T_g und T_{Erw}) die Werte sehr gut vorhersagen.

Die differenzierte Farbgebung von Emails für Edelstähle war möglich, indem der Fritte keine färbenden Haftoxide oder anderen färbenden Oxide zugegeben wurden – die üblicherweise enthaltenen Haftoxide (CoO , CuO) hätten die Fritte blau gefärbt. Der dann farblosen Fritte konnten die ausgesuchten Farbkörper, Cobalt-Spinell- (blau), Chrom-Rutil- (gelb) und Zirkon-Eisen-Rosa-Farbkörper (pink-rosa), hinzugefügt werden. Bei einer Farbkörperkonzentration von 5 % wurde bei allen Farben eine gute Deckkraft erzielt.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Emaillierungen auf Edelstahl erscheinen zunächst als eine unnötige Verteuerung eines ohnehin schon teuren Produktes. In vielen Fällen wird Edelstahl aufgrund seiner höheren Anwendungstemperatur und seiner höheren chemischen Beständigkeit als hochwertigerer Ersatz für „normale“ Stähle eingesetzt. Hochleistungsaggregate, wie z. B. Verbrennungsmotoren, Gasturbinen oder Auspuffsysteme, bestehen aus hitzebeständigen Edelstählen, die Temperaturen von über 1000 °C und evtl. der Anwesenheit von Sauerstoff, Verbrennungsgasen, Wasserdampf oder Verbrennungsrückständen des Benzins ausgesetzt sind [Ste81]. Cr/Ni-Stähle sind z. B. gegen Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure weitgehend beständig. Unter bestimmten Bedingungen können aber auch Edelstähle merklich korrodiert werden; Cr/Ni-Stähle z. B. durch verdünnte oder konzentrierte Salzsäure oder durch konzentrierte Schwefelsäure bei hohen Temperaturen [Shi99]. Die Dauerbelastung der aus Edelstahl bestehenden Anlagen und Aggregate führt zu einer nachlassenden Standfestigkeit infolge Erweichung durch interkristalline Korrosion und zu einer fortschreitenden Oberflächenkorrosion [Ste81].

Durch die Kombination von zwei korrosionsbeständigen Verbundkomponenten (Edelstahl und Email) wird eine zusätzliche Korrosions- und Nutzungssicherheit erreicht und damit die Lebensdauer von Aggregaten und Anlagen, z.B. in der chemischen Industrie, erhöht. Eine Emaillierung der Edelstähle schützt auch vor Abgabe von toxischen Legierungsbestandteilen, wie Ni oder Cr, deren Verbindungen zu Umwelt- oder Gesundheitsproblemen führen können. Dies ist vor allem in der pharmazeutischen, Nahrungsmittel- und Haushaltswarenindustrie von Bedeutung. Des Weiteren werden durch eine emaillierte Edelstahloberfläche unkontrollierte katalytische Effekte vermieden, die bei chemischen Synthesen in Behältern durch den Kontakt der Reaktionsmedien mit den Legierungselementen des Edelstahls (Ni, Mo, W) hervorgerufen werden können. Weitere Vorteile einer Edelstahl-Emaillierung sind das bessere hygienische Verhalten, d.h. eine bessere Reinigungsmöglichkeit und eine geringere Anhäufung von Sporen als bei einer Edelstahloberfläche [Har92], sowie die Möglichkeit der farblichen Gestaltung, zum einen zu Dekor Zwecken (z.B. Haushaltswaren) und zum anderen zur farblichen Kennzeichnung, z.B. von Rohren.

Probleme beim Emaillieren von Cr/Ni-Stählen treten aufgrund des wesentlich höheren Ausdehnungskoeffizienten des Edelstahls im Vergleich zum normalen Emaillierstahl auf. Dadurch entstehen je nach Ausdehnungskoeffizienten der Verbundkomponenten Spannungen in der Emailschiicht, die zu einem Abplatzen der Schicht führen können. Bei Cr-Stahl kann die

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Veränderung des Ausdehnungsverhaltens durch Gefügeumwandlungen beim Erwärmen zu Problemen bei der Haftung des Emails auf dem Edelstahl führen.

Es lässt sich feststellen, dass zwar Edelstähle seit längerem emailliert werden, dass dies aber Einzelentwicklungen für spezielle Anwendungsfälle sind, bei denen die Ursachen für die Emaillierbarkeit bzw. Nichtemaillierbarkeit der Edelstähle oft nicht bekannt sind und kaum diskutiert werden, weil bisher keine systematischen Untersuchungen zur gezielten Entwicklung von Emails für Edelstähle durchgeführt wurden.

Deswegen soll diese Arbeit eine wissenschaftliche Grundlage schaffen, um eine gezielte Entwicklung von Emails für verschiedene Edelstahl-Sorten zu ermöglichen. Dabei müssen die Emails den hohen Ausdehnungskoeffizienten der Metallsubstrate angepasst werden, indem die chemische Zusammensetzung der Email-Fritte mithilfe der statistischen Versuchsplanung variiert wird. Die Auswertung der Ergebnisse nach dem statistischen Versuchsplan gibt dann Aufschluss über die Wirkung der einzelnen Email-Rohstoffe auf verschiedene Eigenschaften des Emails und des Edelstahl/Email-Verbundes. Weitere untersuchte Eigenschaften außer dem Ausdehnungskoeffizienten sollen die chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf, Ablauflänge, Transformationstemperatur T_g , dilatometrische Erweichungstemperatur T_{Erw} , Oberflächenqualität und Glanz sein.

2 Grundlagen und Lösungswege

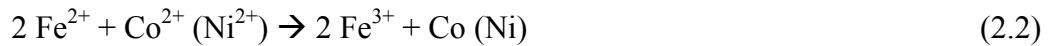
2.1 Emailhaftung auf Edelstahl

Die Haftung des Emails auf der zu emaillierenden Unterlage ist die grundlegende Voraussetzung für die Verwendung von emaillierten Gegenständen. In zahlreichen Untersuchungen wurden verschiedene Hafttheorien zunächst für die Haftung des Emails auf konventionellem Stahl, dann aber auch auf Edelstahl erarbeitet. Um die Unterschiede bei der Ausbildung der Haftung auf Stahl und auf Edelstahl zu verstehen, werden zunächst die Hafttheorien für konventionellen Stahl vorgestellt. Die verschiedenen Theorien werden bei PETZOLD & PÖSCHMANN [Petz92] zusammengefasst aufgeführt und bilden zwei Gruppen:

- Mechanismen der mechanischen Verankerung
- Mechanismen der chemisch atomaren Bindung.

Zu den Mechanismen der mechanischen Verankerung gehören zum einen die mechanische Verzahnung des Emails mit der durch elektrochemische Korrosion aufgerauten Oberfläche und zum anderen die Bindung über sekundäre Zwischenschichten, in denen Metallendriten die Haftung begünstigen. Die Mechanismen der chemisch atomaren Bindung beinhalten elektrostatische Bindekräfte, die durch Kontaktpotentiale an der Phasengrenze Metall/Email entstehen, Haftvermittlung durch dünne Oxidschichten, die sowohl mit dem Metall als auch mit dem Email Bindungen eingehen, und chemische und zwischenmolekulare Bindungen, bei denen die Haftung durch eine an Eisenoxiden gesättigte Oxidschicht auf der Metallunterlage gegeben ist. In der Praxis wird eine Überschneidung der verschiedenen Haftmechanismen angenommen.

Bei der Emaillierung von konventionellem Stahl wird davon ausgegangen, dass die Haftung zum großen Teil durch chemische Bindung und elektrochemische Korrosion zustande kommt [Die33], [Die51], [Die81], [Petz92]. Die chemische Bindung beruht auf der Bildung von nicht durch das Grundmetall reduzierbaren Metalloxiden, die sich zum Teil im Email lösen. Dadurch entsteht vom Metall über die Oxidschicht zum Email eine Zwischenschicht, die eine gute Haftung gewährleistet. Zusätzlich wird die Haftung durch die Zugabe von Haftoxiden (CoO, NiO) unterstützt, um in der Praxis eine hohe und vor allem zuverlässige Haftung zu erzielen. DIETZEL untersuchte in zahlreichen Arbeiten, z. B. [Die45], [Die51], [Die79], [Die81], die Wirkungsweise der Haftoxide. Danach werden CoO bzw. NiO durch Fe und FeO nach den folgenden Reaktionen reduziert



Das metallene Cobalt bzw. Nickel wird auf dem Eisen abgeschieden und bildet ein kurzgeschlossenes Lokalelement. Das Email wirkt dabei als Elektrolyt und Fe geht anodisch in Lösung, weil Eisen unedler als Cobalt bzw. Nickel ist. Die Oberfläche des Stahls wird dabei durch die elektrochemische Korrosion stark aufgeraut und unterhöhlt. Dadurch findet beim Einbrand des Emails eine mechanische Verankerung zwischen Stahl und Email statt.

Die Haftung durch mechanische Verankerung wird auch durch die in einer sekundären Zwischenschicht gebildeten Metalleddriten begünstigt [Petz92]. Die Zusammensetzung dieser Dendriten variiert je nach Brenntemperatur, Abstand von der Metall/Email-Grenzfläche und Gehalt an Haftoxiden und besteht aus einer Fe-Legierung, in der Fe zum Teil durch Co und/oder Ni ausgetauscht wurde [Bor66], [Fab88], [Fab92].

Beim Edelstahl dagegen ist die Wirkung der klassischen Haftoxide CoO und NiO geringer, weil die Potentialdifferenz zwischen Co bzw. Ni und den Edelstählen zu gering für eine elektrochemische Korrosion der Edelstahl-Oberfläche ist [Hil94], [Hil95]. HILLER untersuchte deshalb die Wirkung von Haftoxiden edlerer Metalle, wie CuO und Ag₂O, auf die Emailhaftung und bewies deren Wirksamkeit nach der elektrochemischen Spannungsreihe (siehe auch Kap. 2.2). Schon MOORE & EUBANKS [Moo56] stellten fest, dass die Zugabe von CuO zur Emailfritte die Bindung zwischen Email und Metall verbessert, ohne dass die Metalloberfläche angegriffen wird. Die Verbesserung der Haftung wurde hier auf die Bildung von Metalloxiden (aus dem Metallsubstrat, d. h. Eisen- oder Chromoxid) zurückgeführt:



M'O: Haftoxid; M: Metall, das beschichtet wird.

Außerdem wurde eine bessere Haftung des Emails auf einer rauen, sandgestrahlten Oberfläche als auf einer gebeizten beobachtet. Trotzdem wurde die Rauigkeit als Faktor im Bindungsaufbau ausgeschlossen, da bei Versuchen mit Cu-freien Emails die Haftung stark mit Brennzeit und -temperatur fällt, die Rauigkeit sich aber kaum verändert.

Nach SHIEU et al. [Shi99] dagegen ist die Haftung des Emails abhängig von der Rauigkeit an der Edelstahl/Email-Grenzfläche. Die Rauigkeit wird dabei von den Verfahren der Oberflä-

chenvorbehandlung beeinflusst. REM-Untersuchungen zeigten keine Reaktionsschicht, die auf eine chemische Bindung hinweist. GHODSI et al. [Gho81] fanden bei Untersuchungen mit der Mikrosonde und dem REM beim ferritischen Stahl eine 6-10 μm dicke und beim austenitischen Stahl eine etwas geringere Reaktionszone. Die dabei gebildete Oxidschicht war ca. 0,5 μm dick und bestand aus FeO und etwas mehr Cr_2O_3 . FeO kann sich im Email lösen, Cr_2O_3 nur zum geringen Teil. Die Haftung des Emails auf Edelstahl wurde auf mechanisches Festhaken in kleinen Vertiefungen und an Vorsprüngen zurückgeführt, die durch Sandstrahlen und durch eine unregelmäßige Auflösung der Oxidschicht entstanden sind. Auch bei den Untersuchungen von SHIEU et al. [Shi99] zeigten die Proben mit einer rauen Grenzfläche eine gute Haftung, so dass die mechanische Verzahnung als Hauptursache für die Haftung des Emails auf Edelstahl angesehen wurde. Ebenso zeigte der Vergleich zwischen Polieren des Edelstahls und Voroxidation, dass Polieren einen größeren Einfluss auf die Haftung hat. Während bei unlegiertem Flachstahl die gute Haftung des Emails durch die Aufrauung und die hohe Anzahl an Ankerpunkten an der Grenzschicht mit der elektrochemischen Korrosion erklärt wird [Die45], [Die51], [Die79], [Die81], kann nach SHIEU et al. [Shi99] dieser Mechanismus nicht auf die Edelstähle übertragen werden, da hier das Oxidationspotential geringer ist. Allerdings deuten die Ergebnisse von SHIEU et al. darauf hin, dass die Aufrauung der Oberfläche beim Edelstahl die Haftung des Emails verbessert. Das geringere Oxidationspotential der Edelstähle ist nach APPEN [App73] auf die höheren, mit steigenden Chromgehalten zunehmenden Aktivierungsenergien für die Stahloxidation zurückzuführen (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Aktivierungsenergien für die Stahloxidation mit steigendem Chromgehalt [App73]

Chromgehalt / %	0,00	3,20	12,65	16,00
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	163,3	215,2	328,2	368,9

Auch SULLIVAN & NELSON [Sul71] weisen darauf hin, dass Edelstahl nicht so leicht wie unlegierter Stahl oxidiert und dass außer Fe-Oxiden auch Cr- und Ni-Oxide entstehen, die die Haftung beeinflussen. Niedrigwertige Eisenionen an der Glas-Metall-Grenzfläche werden als Hauptfaktor für Benetzung und Bindung angesehen. Die elektrochemische Korrosion dagegen soll die Haftung von Email auf Edelstahl nicht so wirksam beeinflussen wie auf unlegiertem Stahl. Außerdem wird eine niedrige Löslichkeit von Eisenoxid im Email als ein wichtiger Faktor für eine gute Haftung gesehen, weil durch die zu geringe Oxidation des Edelstahls das Email abblättern würde, wenn sich die an der Grenzschicht gebildeten Eisenoxide im Email lösen würden.

Das bei der Emaillierung von Edelstahl gebildete Cr-Oxid löst sich nur schwer im Email [Ste81] und kann nicht als Haftoxid wirken, da sich Chromoxid und Chromspinelle bilden, die eine weitere Reaktion des Emails mit dem Stahl behindern [Die51]. Bei einem hohen Ni-Gehalt im Edelstahl wird der störende Einfluss des Chroms vom Nickel so überdeckt, dass die Haftung positiv beeinflusst wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der Literatur keine eindeutige Meinung zu finden ist, wie die Haftung zwischen Email und Edelstahl zustande kommt und von welchen Faktoren diese hauptsächlich abhängt. In vielen Untersuchungen wird die Rauigkeit der Edelstahloberfläche als eine wichtige Ursache für die Haftung angesehen, in anderen Untersuchungen wird die Rauigkeit als Faktor ausgeschlossen. Auch zum Einfluss der verschiedenen Haftoxide auf die Haftung gibt es widersprüchliche Aussagen.

2.2 Verbesserung der Haftung zwischen Edelstahl und Email

Um die Email-Haftung auf Edelstahl zu verbessern, werden in der Literatur folgende Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Edelstahl-Blechen vorgestellt und bewertet: Nickel-Dip, Beizen, Vorverzunderung, Zugabe von O₂-abgebenden Oxiden, Strahlen.

Nickel-Dip

Von allen Autoren wird der Nickel-Dip als nicht effektiv angesehen [Sul71], [Ste81], [Jos94]. Dieser wird vor allem bei der Direkt-Weißemaillierung konventioneller Stähle angewandt, weil das Email in diesem Fall keine färbenden Haftoxide enthalten darf. Die Nickel-Ionen-Lösung wird in einem Tauchbad während der Blechvorbehandlung mit dem Eisen in Kontakt gebracht, entweder durch Elektronenaustausch oder Reduktion des Nickels [Die81]. Die passive Oberfläche des Edelstahls beeinflusst die Abscheidung des Nickels negativ. Dadurch konnte kein Nutzen durch die Anwendung eines Nickel-Dips auf die Haftung des Emails beobachtet werden [Sul71].

Beizen

Das Beizen der Edelstahl-Bleche führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während SULLIVAN & NELSON [Sul71] und JOSEPH [Jos94] keinen positiven Einfluss auf die Haftung durch Beizen feststellten, konnte SCHRÖDER [Schr98a], [Schr98b] eine deutliche Verbesserung der Emailhaftung auf Cr/Ni-Stahl durch Beizen mit 10 %iger H₂SO₄ und 8 min Beizzeit beobachten. REM-Aufnahmen zeigten, dass die Edelstahl-Oberfläche durch Flächenkorrosion

stark aufgeraut war, was zu einer besseren mechanischen Verzahnung des Emails führte. Durch Salzsäure konnte die Emailhaftung erst mit einer 20 %igen HCl und 20 min Beizzeit verbessert werden.

Vorverzunderung

Eine Vorverzunderung der Edelstahl-Bleche (bei 650-700 °C [Sul71]) vor der Emaillierung soll nach SULLIVAN & NELSON [Sul71], STEGMAIER [Ste81] und BETZER [Bet57] zu einer verbesserten Haftfestigkeit des Emails führen. Die hierdurch höhere Menge an Eisenoxiden im Email erleichtert die Ausbildung einer Eisenoxidzwischenschicht; ohne Vorverzunderung ist die Menge an Eisenoxiden wesentlich geringer, da Edelstähle eine geringere Oxidationsneigung aufweisen als konventionelle Stähle [App73]. Die geringere Oxidationsneigung der Edelstähle ist nach APPEN auf die höheren, mit steigenden Chromgehalten zunehmenden Aktivierungsenergien für die Stahloxidation zurückzuführen (siehe Kap. 2.1, Tab. 2.1).

Auch SCHRÖDER [Schr98a], [Schr98b] untersuchte den Einfluss der Vorverzunderung von Cr/Ni-Stahl bei 800 °C und verschiedenen Zeiten auf die Emailhaftung. Nach 5 bzw. 10 min Vorverzunderungszeit zeigte sich ein Maximum der Emailhaftung (Abb. 2.1), die durch einen höheren Fe-Gehalt an der Phasengrenze Email/Metall verursacht wird. Dadurch wurde die Diffusion von Eisenionen in die Emailsicht erleichtert und die Haftung verbessert. Nach 20 bzw. 45 min nahm die Haftung wieder ab, was auf den steigenden Cr-Gehalt an der Phasengrenze zurückgeführt wurde. Die sich bildende Chromoxid-Zwischenschicht behinderte die Ausbildung einer Eisenoxid-Zwischenschicht, wodurch die Emailhaftung verringert wurde.

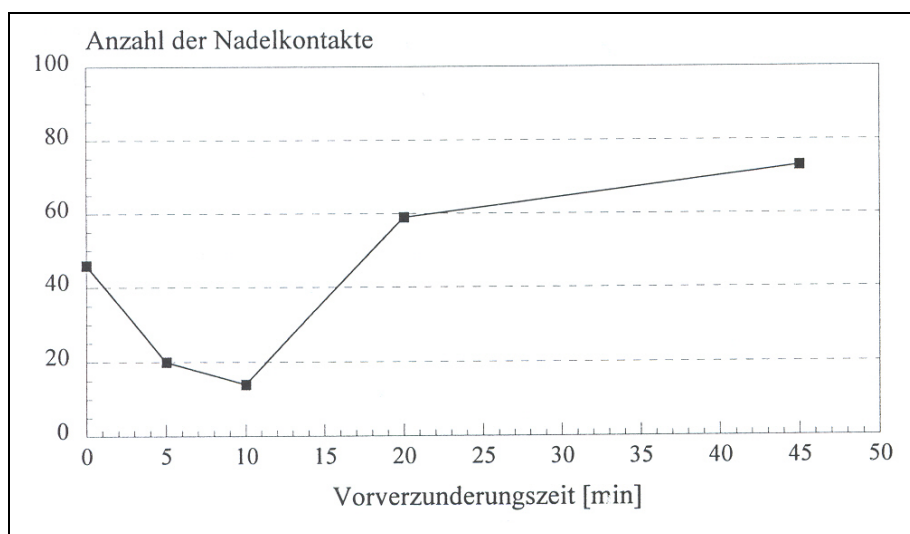


Abb. 2.1: Emailhaftfestigkeiten auf Cr/Ni-Stahl in Abhängigkeit von der Vorverzunderungszeit (geringe Anzahl an Nadelkontakten → gute Haftfestigkeit) [Schr98b]

Untersuchungen von SHIEU et al. [Shi99] dagegen zeigten keinen signifikanten Effekt zur Verbesserung der Haftung durch Voroxidation der Edelstahl-Bleche, wobei die Vorverzundung nur 5 min bei 500 °C stattfand.

O₂-abgebende Oxide

Die Zugabe von O₂-abgebenden Oxiden zum Mühlenversatz des Emails führt nach SCHRÖDER [Schr98b] zu einer Verbesserung der Haftung, da durch die verstärkte Oxidation der Edelstahloberfläche diese aufgeraut und die Bildung einer Eisenoxid-Zwischenschicht gefördert wird. Es wurden verschiedene Oxide (MnO₂, V₂O₅ und Sb₂O₅) auf ihre haftungsfördernde Wirkung untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass MnO₂ und V₂O₅ zwar die Haftung verbessern, die Wirkung gegenüber der Zugabe von Haftoxiden jedoch geringer ist. MnO₂ wirkte dabei aufgrund der höheren Sauerstoffabgabe stärker als V₂O₅, führte jedoch auch zu einem verstärkten Aufschäumen des Emails aufgrund der Freisetzung von Sauerstoff bei ca. 530 °C. Diese mussten dadurch bei niedrigeren Temperaturen eingebrannt werden. Durch die Zugabe von Sb₂O₅ zeigte sich eine Verbesserung der Emailhaftung bei Konzentrationen zwischen 1 % und 10 % [Hell98]. Erst bei einer Sb₂O₅-Konzentration von 20 % lag keine Haftung mehr vor.

Strahlen

Eine gute Haftung wurde durch Strahlen der Edelstahl-Bleche mit Quarzsand, Korund oder Glasgranulat erreicht.

SULLIVAN & NELSON [Sul71] erreichte durch Strahlen mit Sand oder Glas eine glatte Oberfläche des Emails und eine ausreichende Haftung zwischen Email und Edelstahl. Auch das Strahlen mit Stahl-Kies oder -Sand begünstigte die chemische Reaktion des Stahls mit dem Email und verbesserte die mechanische Verzahnung.

Auch SHIEU et al. [Shi99] beobachteten eine signifikante Erhöhung der Haftung durch eine höhere Rauigkeit der Grenzfläche, die durch Strahlen der Edelstahl-Bleche mit Stahl-Kugeln oder durch Kaltwalzen während der Herstellung hervorgerufen wurde. Ähnliche Beobachtungen machten auch STEGMAIER [Ste81] und JOSEPH [Jos94], die in der Aufrauung der Edelstahloberfläche durch Strahlen einen wichtigen Faktor für eine gute Haftung bei der Direktemailierung sehen, wobei die Art des Strahlmittels und die dadurch erzeugte Oberflächenrauigkeit entscheidend für die Haftung sind. Die mechanische Aufrauung durch mildes Strahlen mit Quarzsand, Korund oder Glasgranulaten wird für am wirksamsten und sichersten angesehen, um eine ausreichende Haftung zwischen Email und Edelstahl zu gewährleisten.

Haftoxide

HILLER [Hil94], [Hil95] untersuchte u. a. die Haftung von Emails auf Edelstählen und bewies dabei die Wirksamkeit der Haftoxide nach der elektrochemischen Spannungsreihe. Danach nehmen Ionen von edleren Metallen leicht Elektronen auf und liegen dann in der elementaren Form vor, und unedlere Metalle reagieren durch die Abgabe von Elektronen zu Metallionen. Als Haftoxide wurden dabei NiO, CuO und Ag₂O eingesetzt und deren Einfluss auf die Haftung überprüft – zum einen bei Zugabe zur Schmelze, zum anderen bei Zugabe zum Mühlenversatz. Es zeigte sich, dass die Haftoxide umso besser wirken, je größer der Potentialunterschied zum Edelstahl, d. h., je edler das Metall des Haftoxids im Vergleich zum Edelstahl ist. Sowohl beim Cr/Ni-Stahl als auch beim Cr-Stahl nimmt die Wirksamkeit der Haftoxide in der Reihenfolge Ag₂O > CuO > NiO ab. Bei Zugabe des Haftoxids zur Schmelze wurde eine bessere Haftung erzielt als bei Zugabe zum Mühlenversatz, weil das Haftoxid in der Schmelze vollständig gelöst und homogen verteilt ist. Dadurch kann sich schnell und gleichmäßig die Haftschrift ausbilden, die bei Zugabe von NiO schwach und bei Ag₂O sehr stark ausgeprägt ist. Durch röntgenografische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Haftoxide an der Phasengrenze reduziert werden und dass auf diese Redoxreaktionen, die die Metalloberfläche aufräumen und die Bildung einer oxidischen Zwischenschicht fördern, die Haftung des Emails auf Edelstahl zurückzuführen ist. Der Vergleich zwischen Cr/Ni- und Cr-Stahl zeigte eine wesentlich bessere Haftfestigkeit des Emails auf Cr/Ni-Stahl, weil dieser unedler ist als Cr-Stahl und damit einen größeren Potentialunterschied zu den Metallen der Haftoxide aufweist. Die Wirkung als Haftoxid ist umso größer, je unedler die Metallunterlage ist. Ein zu großer Potentialunterschied zwischen Metallunterlage und Haftoxid führt aber bereits in der Emailschrift zu einer Reduktion des Haftoxids, so dass dieses dann nicht mehr in einer ausreichenden Menge an der Phasengrenze elektrochemisch wirksam werden kann. Bei der Emaillierung von konventionellem Emaillierstahl ist die Anwendung von CuO und Ag₂O also nicht sinnvoll (siehe auch [Petz55]).

MOORE & EUBANKS [Moo56] untersuchten den Einfluss von CuO auf die Haftung des Emails auf einem Cr/Ni/Ti-Stahl, wenn die Brenntemperatur, die Brennzeit bzw. der CuO-Gehalt verändert werden, und bestimmte dabei den Haftungsindex mittels PEI-Tester. Bei optimaler Brenntemperatur stieg der Haftungsindex bei Zugabe von CuO – ein geringerer Effekt zeigte sich bei Über- oder Unterbrand. Mit steigender Brennzeit nimmt bei gebeizten Proben der Effekt durch Zugabe von CuO ab, bei den gestrahlten Proben bleibt der Effekt bestehen. Die Kurve des Einflusses des CuO-Gehaltes zeigte ein Maximum bei 1 % CuO, wobei der Kurvenverlauf ähnlich wie bei Co₃O₄-haltigem Email auf entkohltem Stahl war. In beiden

Fällen vermuteten MOORE & EUBANKS [Moo56] nur aufgrund der Kurvenverläufe denselben Bindungsmechanismus. Durch mikroskopische Untersuchungen wurde herausgefunden, dass CuO keinen Einfluss auf die Rauigkeit der Phasengrenze hat. Bei hoher Auflösung wurden eine Schicht aus metallisch aussehenden Kristalliten, die mit zunehmendem CuO-Gehalt größer wurden, und eine dünne, dunkle Schicht zwischen dem Edelstahl und den Kristalliten beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde bei Co-haltigem Email eine Aufrauung der Oberfläche gefunden.

Nach SCHRÖDER [Schr98a], [Schr98b] zeigte sich bei niedrigen Gehalten an CoO oder NiO nur eine geringe, bei hohen Gehalten (2,6 Mol-%) dagegen eine deutliche Verbesserung der Emailhaftung auf Cr/Ni-Stahl. Emails mit einer Zugabe von CuO oder Ag₂O mussten bei höheren Temperaturen eingebrannt werden und verbesserten dann zwar die Haftung, aber nicht so deutlich wie CoO und NiO. Eine Erhöhung des CuO-Gehaltes hatte einen Haftungsrückgang zur Folge, während die anderen Haftoxide ein gegenteiliges Verhalten zeigten. Um die unterschiedliche Wirkung der Haftoxide diskutieren zu können, wurden die Konzentrationsverläufe der Elemente untersucht. Dabei zeigten sich eine starke Anreicherung des Ag und des Cu an der Phasengrenze Edelstahl/Email und die geringste bei CoO. Danach sollte die Stärke des Einflusses auf die Haftung dieselbe Reihenfolge haben, was die Versuche aber nicht bestätigten. Die Ursache wurde darin gesehen, dass das Ag₂O sich einige µm vor der Phasengrenze anreicherte und bereits in der Emailschiicht zum Teil thermisch zersetzt und zum Teil durch FeO reduziert wurde. Durch die vorzeitige Reduktion, das heißt, bevor dieses mit der Stahlunterlage in Kontakt kam, konnte Ag₂O nicht mehr ausreichend als Haftoxid wirken. CuO dagegen reicherte sich direkt an der Phasengrenze an und konnte gut als Haftoxid wirken, denn durch die höhere Affinität des Kupfers zum Sauerstoff wird CuO nicht so leicht thermisch zersetzt wie Ag₂O. Die Zugabe von Haftoxiden führte zu einer dicken Reaktionsschicht, die bei lichtmikroskopischen Untersuchungen zu beobachten war (siehe auch [Hil95]). Die rote Färbung dieser Schicht bei Zugabe von CuO deutete auf die Entstehung von metallischem Kupfer hin. Auch beim Silber wurde die Entstehung von metallischem Silber an der Phasengrenze nachgewiesen, so dass beide Haftoxide durch die Reduktion elektrochemisch wirksam werden konnten. Der Haftungsrückgang bei einer Zunahme des CuO-Gehaltes wurde mit einem Anstieg der Emailviskosität erklärt. Das Erweichungs- und Benetzungsverhalten wurde durch die CuO-Zugabe so beeinflusst, dass es schlechter wurde. Bei den anderen Haftoxiden zeigte sich dieser Einfluss nicht.

In einer Zusammenfassung [Hell98] der Ergebnisse von SCHRÖDER [Schr98a], [Schr98b] und HILLER [Hil94], [Hil95] werden Widersprüche in den Ergebnissen diskutiert. Zum

einen wurde eine starke Anreicherung der Haftoxide an der Phasengrenze beobachtet, vor allem bei Zugabe der Haftoxide zur Mühle. Zum anderen zeigte sich aber eine bessere Haftung bei Zugabe zur Schmelze. Dieser Widerspruch trat vor allem bei Ag_2O auf und wurde mit der partiellen Zersetzung von Ag_2O in der Schmelze erklärt. Dadurch betrug die effektive Konzentration an der Phasengrenze nur noch die Hälfte und bedingte dort eine augenscheinlich geringere Anreicherung des Haftoxids. Die homogenere Verteilung des Haftoxids in der Schmelze führte zu einer erheblichen Korrosion der Edelstahl-Oberfläche und damit zu einer besseren Haftung. Ein höherer Gehalt an Haftoxiden steigerte durch eine stärkere elektrochemische Korrosion die Haftung. Dabei führte Ag_2O zu einem größeren Effekt als CuO und NiO , weil der Effekt der Haftoxide vom Potentialunterschied zwischen dem Metallsubstrat und dem Metall des Haftoxids abhängt. Bei einem zu großem Unterschied wird das Haftoxid aber im Email reduziert und kann nur noch begrenzt elektrochemisch wirken.

2.3 Emaillierbarkeit von Edelstahl

Zur Emaillierbarkeit von Edelstahl werden in der Literatur nur wenige, zum Teil aber widersprüchliche Aussagen getroffen. SULLIVAN & NELSON [Sul71], STEGMAIER [Ste81] und JOSEPH [Jos94] sind zu dem Schluss gekommen, dass Email auf Cr/Ni-Stahl gut haftet, vor allem bei einem hohen Ni-Gehalt und einem C-Gehalt $< 0,05\%$, weil diese austenitischen Edelstähle keine Phasenänderungen durchlaufen. Aufgrund der höheren Ausdehnung dieser Edelstähle gegenüber konventionellen Emaillierstählen müssen auch Emails mit einer höheren Ausdehnung verwendet werden. Die besten Ergebnisse wurden mit den Sorten 304 L (entspricht ungefähr der in dieser Arbeit verwendeten Sorte 1.4301, Stahl E3) und 316 L erzielt. Cr-Stahl (400er Serie, ferritisch) ist nach diesen Ergebnissen im Allgemeinen nicht emaillierbar, weil sich während des Erwärmens das Gefüge umwandelt. Die dadurch entstehende Veränderung des Ausdehnungsverhaltens führt zu Spannungen im Werkstoffverbund und kann ein Abplatzen des Emails verursachen. GHODSI et al. [Gho81] dagegen sind der Meinung, dass auf Cr/Ni-Stahl eine weniger gute Haftung erzielt wird, weil im Verlauf des Email-Einbrandes an der Korngrenze Chromcarbid ausgeschieden wird und dadurch Spannungen entstehen, die zu Rissen führen können.

2.4 Möglichkeiten zur Beeinflussung des Edelstahl/Email-Verbundes

2.4.1 Einfluss der Emailzusammensetzung

Die Emailzusammensetzung beeinflusst viele Eigenschaften des Emails und des Edelstahl/Email-Verbundes. Deshalb sollen die für diese Arbeit wichtigsten Zusammenhänge hier dargestellt werden. Die Oxide, aus denen ein Email aufgebaut ist, können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden. PETZOLD & PÖSCHMANN [Petz92] nehmen eine Einteilung in Netzbildner (z. B. SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3), Netzwandler (z. B. Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , PbO) und Zwischenoxide (z. B. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , NiO , CoO) vor. DIETZEL [Die81] dagegen unterscheidet zwischen Flussmitteln (z. B. B_2O_3 , K_2O , Na_2O , Li_2O), Resistenzmitteln I, die sowohl die Viskosität, als auch die chemische Beständigkeit erhöhen (z. B. SiO_2 , Al_2O_3) und Resistenzmitteln II, die die chemische Beständigkeit, aber nicht die Viskosität erhöhen (z. B. CaO , BaO). Der Einfluss der verschiedenen Oxide wird vor allem in [Petz92] ausführlich beschrieben. Danach erhöht SiO_2 Schmelz- und Erweichungstemperatur, Viskosität, Kristallisationsneigung, chemische Beständigkeit, Festigkeit sowie Härte und erniedrigt Dichte, Ausdehnungskoeffizient (ADK), elektrische Leitfähigkeit und Brechzahl. B_2O_3 wirkt als Flussmittel, senkt Schmelztemperatur, Oberflächenspannung und die Viskosität bei hohen Temperaturen und erhöht den Glanz. Bei niedrigen Gehalten senkt B_2O_3 den ADK und erhöht Festigkeit, E-Modul, Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) und chemische Beständigkeit. Auch Na_2O und Li_2O senken als Flussmittel die Viskosität. Na_2O erniedrigt außerdem die chemische Beständigkeit, TWB, Festigkeit, Härte und den elektrischen Widerstand und erhöht ADK und Glanz. Die Zugabe von Li_2O erhöht außer dem Glanz die chemische Beständigkeit und Härte. Zum Einfluss von Li_2O liegen unterschiedliche Angaben vor. Die Viskosität bei hohen Temperaturen wird außerdem durch BaO und CaO erniedrigt. Beide können je nach chemischer Zusammensetzung des Glases sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung des ADK bewirken. Durch die Zugabe von BaO wird allerdings auch die chemische Beständigkeit herabgesetzt, die TWB, Härte und Festigkeit werden aber erhöht. CaO erhöht sowohl TWB, Härte und Festigkeit als auch die chemische Beständigkeit.

Grundsätzlich bewirkt eine Auflockerung des Netzwerkes durch die Bildung von Trennstellen eine Verringerung der Viskosität und eine Erhöhung des ADK [Scho88]. Die Stärke der Wirkung hängt von der Art der Netzwandler (NWW, z. B. Alkalien, Erdalkalien) ab. Je höher die Feldstärke der NWW-Kationen, desto geringer ist die Wirkung. Das bedeutet, dass der

Einfluss der NWW in der Reihenfolge $K_2O > Na_2O > Li_2O > BaO > CaO$ abnimmt. Außerdem kann ein Oxid je nach Zusammensetzung des Grundglases und je nach Temperatur unterschiedlich wirken. Die Zugabe von B_2O_3 zu einem Silicatglas zum Beispiel erhöht bei tiefen Temperaturen durch die Bildung von $[BO_4]$ -Gruppen die Viskosität – die bei hohen Temperaturen vorliegenden $[BO_3]$ -Gruppen dagegen verringern den Vernetzungsgrad des Glasnetzwerkes, wodurch die Viskosität gesenkt wird [Scho88]. Beim ADK hängt die Wirkung des B_2O_3 davon ab, wie viel Alkalimetallionen vorhanden sind. Bis zu einem Verhältnis von $Na_2O:B_2O_3 = 1$ bilden sich $[BO_4]$ -Gruppen, die Trennstellen schließen und den ADK senken. Gibt es mehr Bor- als Alkalimetallionen, treten die überschüssigen Borionen in 3er-Koordination auf, so dass der ADK steigt.

Eine niedrige Oberflächenspannung des geschmolzenen Emails ist ein entscheidender Faktor für eine gute Benetzung des Edelstahls durch die Emailschieme und damit eine wichtige Voraussetzung für eine Haftung des Emails [Petz92]. Die Oberflächenspannung ist umso niedriger, je geringer die gegenseitigen Anziehungskräfte zwischen den Ionen an der Oberfläche und denen im Inneren der Emailschieme sind. Je größer der Ionenradius der Alkalimetallionen ist, desto geringer ist deren Beitrag zur Oberflächenspannung. Bei einem Austausch von Na^+ gegen K^+ wird die Oberflächenspannung niedriger, bei einem Austausch von Na^+ gegen Li^+ wird diese höher [Scho88].

Die chemische Beständigkeit von Emails wird durch Alkalien herabgesetzt. Dabei ist der Einfluss von K_2O wieder stärker als der von Li_2O , analog zu deren Einfluss auf Viskosität und ADK. Wird in einem Alkali-Silicat-Glas SiO_2 durch CaO ersetzt (bis zu 10 Mol-%), verfestigt sich das Glasnetzwerk, indem die Beweglichkeit der Na^+ -Ionen eingeschränkt wird, und die chemische Beständigkeit wird besser. Die anderen Erdalkalimetalloxide wirken ähnlich wie CaO [Scho88]. Mischalkaligläser haben nach SCHOLZE generell eine bessere Beständigkeit als Alkali-Silicat-Gläser, und B_2O_3 kann sich bei einigen Gläsern günstig auf die chemische Beständigkeit auswirken. Wenn das Bor in $[BO_4]$ -Gruppen vorliegt, besitzen diese Gläser durch die höhere Vernetzung der Glasstruktur ein Maximum in der chemischen Beständigkeit.

Bei der Emaillierung von Edelstahl kann es vor allem beim Cr/Ni-Stahl zu Problemen kommen, da dieser Stahl einen wesentlich höheren ADK ($16...18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) hat als konventioneller Emaillierstahl ($10...13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Um das Email daran anpassen zu können, untersuchte SCHRÖDER [Schr98a], [Schr98b] die Wirkung verschiedener Oxide auf den ADK, sowie Viskosität, Oberflächenspannung und chemische Beständigkeit. Die Oberflächenspannung war ein wichtiger Faktor für die Benetzung des Edelstahls durch die Emailschieme und für

das Zurückziehen dieser vom Rand der Edelstahl-Platte. Alkalimetalloxide erhöhen den ADK und senken die Viskosität. K_2O hat dabei den stärksten Einfluss, senkt die chemische Resistenz und die Oberflächenspannung und verhindert ein Zurückziehen der Schmelze vom Rand. Li_2O dagegen erhöht die Oberflächenspannung und verstärkt das Zurückziehen vom Rand. Auch die Erdalkalimetalloxide wirken als NWW, beeinträchtigen aber die chemische Resistenz nicht so stark. Eine Senkung des SiO_2/B_2O_3 -Verhältnisses (d. h., SiO_2 wird zum Teil durch B_2O_3 ersetzt) bewirkt eine Erhöhung des ADK, eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit und eine Senkung von Viskosität, Oberflächenspannung und chemischer Beständigkeit. Für die Emaillierung eines Cr/Ni-Stahls sah SCHRÖDER [Schr98b] ca. 4 Mol-% B_2O_3 bei einem SiO_2 -Gehalt von > 55 Mol-% und 1-3 Mol-% Li_2O als günstig an.

2.4.2 Einfluss des Ausdehnungskoeffizienten

Für die Haftung sind neben der Benetzung des Edelstahls durch die Emailschieme die ADK des Edelstahls und des Emails wichtige Faktoren dafür, ob die Emailschieme ausreichend haftet. Hat das Email im Vergleich zum Edelstahl einen zu niedrigen ADK, entstehen nach dem Abkühlen zu hohe Druckspannungen im Email, die ein Abplatzen der Emailschieme verursachen. In der Praxis wird immer ein niedrigerer ADK des Emails im Vergleich zu dem des Edelstahls angestrebt, weil im anderen Fall Zugspannungen in der Emailschieme auftreten, die zu Haarrissen führen. Deswegen ist die Anpassung des ADK des Emails an den des Metalls von großer Bedeutung [Petz92]. In Abb. 2.2 ist der Ausdehnungsverlauf von Email und Eisen dargestellt. Der ADK entspricht hier dem Anstieg der Kurven. Die Transformationstemperatur T_g von Emails ist definiert als Schnittpunkt der geradlinig verlängerten Äste der Ausdehnungskurve [Die81], die Erstarrungstemperatur T_E liegt ca. 10 K darüber. Der Einfrierbereich befindet sich im Bereich von T_g .

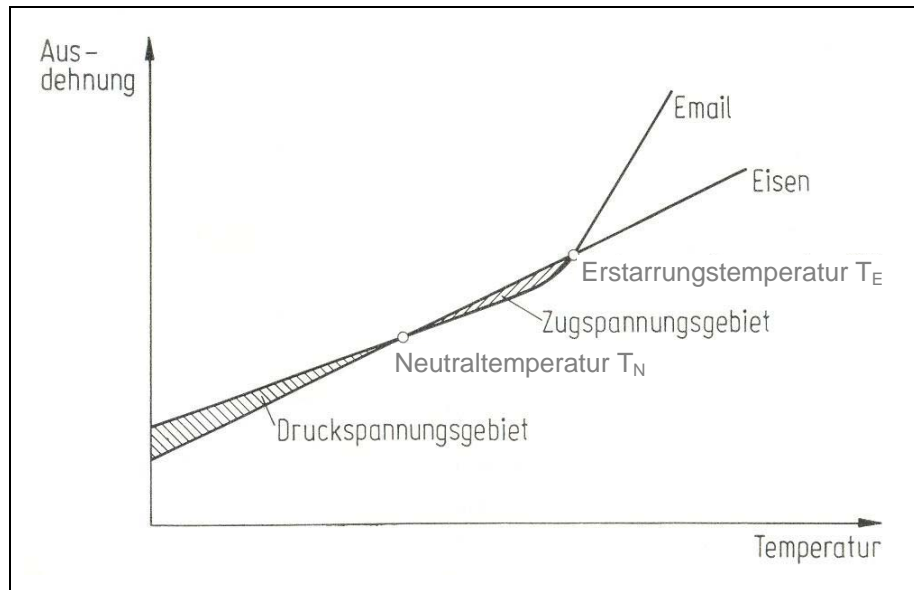


Abb. 2.2: Ausdehnungsverhalten von Email und Stahl (Schema) [Die81]

Während Stahl über den gesamten Temperaturbereich den gleichen ADK hat, ist beim Email oberhalb von T_g ein höherer ADK zu beobachten als unterhalb. Deswegen verändern sich nach dem Einbrennen die Spannungsverhältnisse im Metall/Email-Verbund während des Abkühlens.

Solange das Email noch viskos ist, kann es sich der Kontraktion des Edelstahls anpassen. Erst wenn das Email unterhalb von T_E als starrer Festkörper vorliegt, bauen sich im Email Zugspannungen auf, da der ADK des Emails höher ist als der des Metalls. Ab T_g wird der ADK des Emails kleiner als der des Metalls und die Zugspannungen im Email nehmen ab, bis die Neutraltemperatur T_N erreicht ist. Danach bauen sich im Email Druckspannungen auf. Da die Druckfestigkeit des Emails ca. 10 mal größer ist als die Zugfestigkeit [Die81], sollte der ADK des Emails etwas geringer sein als der des Metalls, damit die Emailschiicht nach dem Abkühlen unter leichten Druckspannungen steht. Zu hohe Druckspannungen sollten wegen der Gefahr des Abplatzens vermieden werden.

2.4.3 Einfluss der Brennbedingungen, des Metallsubstrates und der Beschichtungsvarianten

Weitere Möglichkeiten, den Edelstahl/Email-Verbund hinsichtlich Haftung, Oberflächenqualität und chemischer Beständigkeit zu beeinflussen, sind im Folgenden aufgeführt:

- Brennbedingungen
- Metallsubstrat

- Beschichtungsvarianten.

Die Brennbedingungen haben Einfluss auf viele Eigenschaften des Emails und des Edelstahl/Email-Verbundes. Nach SCHRÖDER [Schr98b] wird die Haftung mit zunehmender Brenntemperatur (zwischen 830 °C und 880 °C) bei Anwesenheit der Haftoxide CoO, NiO oder Ag₂O schlechter, bei CuO besser. Diese Verbesserung wird damit begründet, dass die Zugabe von CuO das Erweichungsverhalten, die Viskosität und damit die optimale Einbrenntemperatur verändert. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Emailviskosität durch die Zugabe von CuO höher als bei den anderen Haftoxiden, so dass die Primäroxidation des Edelstahls geringer ist, weniger Eisenionen in die Emailsicht diffundieren können und die eisenoxidhaltige Zwischenschicht sich schwerer bildet. Bei höheren Temperaturen verbessert die niedrigere Viskosität die mechanische Verzahnung, weil das geschmolzene Email besser in die Vertiefungen fließen kann. Nicht nur die Brenntemperatur, sondern auch ein mehrfaches Brennen verschlechtert die Haftung [Petz92]. Brenntemperatur und -zeit beeinflussen auch die Oberflächenqualität eines Emails. Für jedes Email gibt es einen optimalen Einbrennbereich, in dem eine glatte und blasenfreie Oberfläche erreicht wird. Bei einer zu niedrigen Brenntemperatur (Unterbrand) ist die Viskosität des Emails noch zu hoch, um eine glatte Oberfläche bilden zu können. Außerdem wird die Emailsicht meist durch Gasblasen getrübt, die aufgrund der hohen Viskosität des Emails nicht entweichen können. Oft wird auch eine stark wellige und matte Oberfläche beobachtet [Kyr74]. Eine zu hohe Brenntemperatur führt oft zu Verfärbungen und durchgezehrten Stellen (Übersättigung mit Eisenoxiden). Auch die chemische Beständigkeit kann durch Unter- oder Überbrand oder eine falsche Brennzeit negativ beeinflusst werden.

Die Wahl des Metallsubstrates wirkt sich vor allem auf die Spannungsverhältnisse im Edelstahl/Email-Verbund aus. Je höher der ADK des Metalls im Vergleich zu dem des Emails ist, desto größere Druckspannungen entstehen im Email, die zum Abplatzen der Emailsicht führen können [Die81], [Petz92]. Aber auch die chemische Zusammensetzung des Metallsubstrates bzw. die enthaltenen Verunreinigungen können zu Emailfehlern führen. Ein Beispiel dafür sind Blasen durch Wasserstoff oder reaktionsfähigen Kohlenstoff [Petz92].

Um den Edelstahl zu beschichten bzw. zu emaillieren, sind verschiedene Varianten möglich. Eine Einschicht-Emaillierung hat den Vorteil, dass nur ein Beschichtungs- und Brennvorgang notwendig ist. Das bedeutet einen geringeren Zeit- und Kostenaufwand. Nachteilig ist aber, dass in der einen Emailsicht mehrere Funktionen vereint werden müssen. Es müssen die Haftung zum Edelstahl und eine ausreichende chemische Beständigkeit gewährleistet werden. Bei einer Zweischicht-Emaillierung können diese Funktionen aufgeteilt werden. Das Grund-

email garantiert die Haftung zum Edelstahl, das Deckemail gewährleistet eine ausreichende chemische Beständigkeit und die gewünschte Farbe. Dafür muss mit einem höheren Zeit- und Kostenaufwand gerechnet werden und die Haftung kann sich durch mehrmaliges Brennen verschlechtern [Jos94]. Eine andere Beschichtungsvariante ist die Einschicht-Emaillierung mit einer zusätzlichen Sol-Gel-Beschichtung, die die chemische Beständigkeit des Emails wesentlich verbessert [Krz04].

2.5 Einsatz der statistischen Versuchsplanung bei der Emailentwicklung

2.5.1 Vorteile des Einsatzes der statistischen Versuchsplanung bei der Emailentwicklung

Für die gezielte Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Emails und dessen Eigenschaften (z. B. chemische Beständigkeit, ADK, Haftung) sind viele Versuche notwendig, da ein Email aus zahlreichen Komponenten besteht, die variiert werden können. Dieser hohe Versuchsaufwand kann durch die Anwendung der statistischen Versuchsplanung und mithilfe geeigneter Software erheblich minimiert werden, indem die Emailzusammensetzungen nicht empirisch, sondern auf mathematisch-statistischer Grundlage variiert werden [Nüt90]. Dadurch sind eine mathematisch-statistische Auswertung und die Anwendung eines Regressionspolynoms möglich. Außerdem kann diese Art der Auswertung später dazu verwendet werden, dass aus vorgegebenen Eigenschaftswerten die chemische Zusammensetzung des Emails berechnet werden kann [Nüt94].

2.5.2 Grundlagen der statistischen Versuchsplanung

Die Grundlagen der statistischen Versuchsplanung sind vor allem den Büchern von SCHEFFLER [Sche97] und KLEPPMANN [Kle98] entnommen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der statistischen Versuchsplanung sind sehr vielfältig [Sche97]. Diese wird genutzt, um z. B.

- die Abhängigkeit zwischen Einflussfaktoren und Zielgrößen zu untersuchen,
- das Optimum einer Zielgröße zu finden,
- verschiedene Verfahren miteinander zu vergleichen.

2 Grundlagen und Lösungswege

Die statistische Versuchsplanung kann sowohl bei Laborversuchen als auch bei großtechnischen Produktionsversuchen angewandt werden. Ziel der statistischen Versuchsplanung ist es, mit möglichst wenigen Versuchen ein Maximum an Informationen zu erhalten. Soll zum Beispiel der Einfluss von Einbrennzeit und Einbrenntemperatur auf die Oberflächenqualität eines Emails untersucht werden (siehe Abb. 2.3), so wird bei der klassischen Vorgehensweise pro Versuch nur ein Einflussfaktor verändert, der andere bleibt konstant. Um mit einer genügenden Genauigkeit Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten erkennen zu können, müssen pro Variante acht Einzelversuche durchgeführt werden [Kle98]. Mit jedem weiteren Faktor nimmt die Anzahl der Versuche sehr schnell zu. Trotzdem wird keine Information darüber gewonnen, wie sich die Erhöhung der Zeit von t_1 auf t_2 bei der Temperatur T_2 auf die Zielgröße auswirkt. Außerdem liegen nur wenige Versuche in der Nähe des Optimums, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass die konstant gehaltenen Einflussgrößen auf die optimale Stufe eingestellt waren.

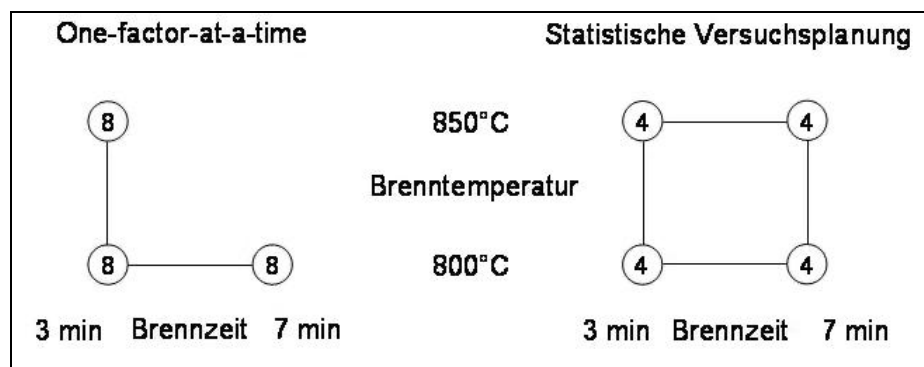


Abb. 2.3: Unterschied zwischen klassischer und statistischer Versuchsplanung

Bei der statistischen Versuchsplanung dagegen werden alle Kombinationen untersucht. Es werden aber weniger Versuche benötigt, weil pro Variante vier Versuche ausreichen. Die statistische Absicherung ist dadurch gewährleistet, dass acht Wertepaare zur Berechnung des Einflusses der Einbrennzeit zur Verfügung stehen – vier bei T_1 und vier bei T_2 . Jedes Versuchsergebnis wird also zur Berechnung von mehreren Einflüssen genutzt und führt damit zu einer Verringerung der Versuchsanzahl. Je höher die Anzahl an Faktoren, desto größer ist die Einsparung an Versuchen durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung.

Weitere Vorteile der statistischen Versuchsplanung sind:

- eine systematische Vorgehensweise, da am Anfang der Versuchsplan und der Versuchsumfang festgelegt werden,

- objektive Aussagen durch die Erstellung eines mathematischen Zusammenhangs zwischen den Faktoren und den Zielgrößen,
- die Möglichkeiten der Modellierung und Optimierung.

Dabei gelten allerdings Einschränkungen. Extrapolationen über den untersuchten Bereich hinaus sind nicht zulässig. Ebenso muss die Zufallsstreuung berücksichtigt werden. Bei Systemen mit periodischem oder unstetigem Verhalten ist die statistische Versuchsplanung nur begrenzt anwendbar.

Folgende Schritte sind bei der statistischen Versuchsplanung notwendig:

Planung:	Festlegung der Untersuchungsziels
	Auswahl geeigneter Faktoren, Faktorstufen und Zielgrößen
	Aufstellen des Versuchsplans
Durchführung:	Durchführung von Vorversuchen
	Durchführung der Versuche des Versuchsplans
Auswertung:	statistische Auswertung der Versuchsergebnisse
	Berechnung der Modellkoeffizienten (rechnergestützt)
	Beurteilung des Modells
	Test der Vorhersagbarkeit
	Ausreißertest
Bestätigung:	Durchführung von Bestätigungsversuchen.

2.5.3 Planung

Vor dem Aufstellen eines Versuchsplans muss zunächst das Untersuchungsziel festgelegt werden, denn für jedes Ziel sind die verschiedenen Methoden der Versuchsplanung gut oder weniger gut geeignet [Kle98]. Für eine Untersuchung der Abhängigkeit eines Mittelwertes von verschiedenen Faktoren sind die klassischen Methoden der Versuchsplanung (z. B. faktorielle Versuchspläne) am geeignetsten. Zur Reduzierung der Streuung bzw. zur Verbesserung der Robustheit eines Prozesses wird dagegen die Versuchsplanung nach G. TAGUCHI [Tag87] verwendet. Die Methoden von D. SHAININ [Sha88] haben das Erkennen von wichtigen Störgrößen in der Fertigung zum Ziel.

Nach der Festlegung des Untersuchungsziels und damit der Methode der Versuchsplanung müssen geeignete Faktoren, Faktorstufen und Zielgrößen ausgewählt werden [Kle98].

Bei der Auswahl der Zielgrößen ist darauf zu achten, dass alle wichtigen Größen berücksichtigt werden und dass die Zielgrößen, wenn möglich, unterschiedlich sind, linear von den Faktoren abhängen und quantitativ messbar sind.

Vor der Auswahl geeigneter Faktoren werden zunächst alle Einflussgrößen gesammelt und bezüglich ihrer Bedeutung für das zu untersuchende Problem, ihrer Reproduzierbarkeit und des technischen Aufwandes einer stufenweisen Veränderung bewertet. Wichtig für das Problem sind vor allem Faktoren, die in allen drei Kategorien gut abschneiden (hohe Bedeutung, gute Reproduzierbarkeit und geringer Aufwand). Außerdem ist zu beachten, dass die Faktoren unabhängig voneinander verändert werden können. Eine Ausnahme bilden hier nur die Mixturen-Pläne, bei denen die Summe der Anteile der Faktoren immer 1 ergibt.

Die Wahl der Anzahl und der Werte der Faktorstufen hängt von der Art und der Anzahl der Faktoren ab. Je weniger Faktoren vorhanden sind, desto mehr Faktorstufen können untersucht werden.

Das Aufstellen von einfachen Versuchsplänen kann ohne Computer erfolgen. Komplizierte Versuchspläne (viele Faktoren, mehrere Faktorstufen, viele Zielgrößen) sollten jedoch mithilfe einer speziellen Software erstellt werden. Damit wird vor allem die Auswertung und grafische Darstellung der Ergebnisse vereinfacht.

Die Gesamtzahl der Einzelversuche hängt von der Zufallsstreuung und dem Unterschied ab, der erkannt werden soll, aber auch von der Anzahl der Faktoren, der Faktorstufen und der Art des Versuchsplans. Für Versuchspläne mit Faktoren auf zwei Stufen kann die Versuchsanzahl mit der Formel

$$N \approx 60 \cdot \left(\frac{\sigma}{\Delta\mu} \right)^2 \quad (2.4)$$

N = Anzahl der Einzelversuche, σ = Standardabweichung, $\Delta\mu$ = relevanter Unterschied

abgeschätzt werden [Kle98]. Bei m Faktorstufenkombinationen wird jede Kombination c -mal ($c \approx N/m$) durchgeführt.

Um die Zufallsstreuung zu minimieren und einen Einfluss von Trends auf die zu untersuchenden Effekte zu verhindern, werden die Prinzipien der Blockbildung und der Randomisierung eingesetzt [Kle98]. Bei der Blockbildung werden die Einzelversuche in Gruppen eingeteilt, innerhalb derer ein möglichst geringer zufälliger Unterschied herrscht und in denen jede Faktorstufenkombination möglichst gleich häufig vorhanden ist. Falls Unterschiede (z. B. durch

verschiedene Chargen eines Materials oder durch Materialalterung) zwischen den Blöcken auftreten, können diese aus der Zufallsstreuung herausgerechnet werden. Randomisierung bedeutet, dass die Reihenfolge der Versuche mit Hilfe von Zufallszahlen festgelegt wird.

2.5.4 Durchführung

Bei der Durchführung der Versuche sollte darauf geachtet werden, dass

- alle Messgeräte vorher überprüft und evtl. neu kalibriert worden sind,
- die Umgebungsbedingungen möglichst konstant bleiben,
- eine Aufgabe (z. B. Messung, Probenvorbereitung, Beurteilung) immer von derselben Person durchgeführt wird,
- alle Beobachtungen und Besonderheiten dokumentiert werden [Kle98].

2.5.5 Auswertung

Um die Versuchsstreuung s^2 (Gl. (2.6)) berechnen zu können, muss erst der Mittelwert \bar{y} bei einer mehrfach durchgeführten Faktorstufenkombination nach Gl. (2.5) ausgerechnet werden. Dies erfolgt meist am Zentralpunkt des Versuchsplans.

$$\bar{y} = \frac{1}{c} \cdot \sum_{i=1}^c y_i \quad (2.5)$$

$$s^2 = \frac{1}{c-1} \cdot \sum_{i=1}^c (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.6)$$

Prüfung auf Normalverteilung

Die Überprüfung der Messwerte bzw. der Residuen auf Normalverteilung ist notwendig, weil viele statistische Tests und Verfahren nur unter dieser Voraussetzung angewendet werden dürfen. Zur Überprüfung der Messwerte [Kle98] werden die c Werte nach der Größe sortiert und durchnummeriert. Dem Wert i entspricht dann eine relative kumulierte Häufigkeit nach Gl. (2.7).

$$\text{relative kumulierte Häufigkeit} \approx \frac{i-0,5}{c} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Ergeben die Werte nach dem Eintrag in ein Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade, so sind sie normalverteilt. Einzelne Werte, die weit weg von der Geraden liegen, sind wahrscheinlich Ausreißer. Keine Normalverteilung liegt vor, wenn die Werte eine deutlich gekrümmte Linie bilden. In diesem Fall sollten die Werte transformiert werden, indem z. B. mit den logarithmierten oder quadrierten Werten gerechnet wird.

Bei der hier verwendeten Software zur statistischen Versuchsplanung MODDE 7 von Umetrics wird der Test der Normalverteilung anhand der Residuen durchgeführt, weil das o. g. Verfahren nur für unter gleichen Bedingungen ermittelte Messwerte gilt, hier aber jeder Versuchspunkt nur einmal realisiert wurde. Die Residuen ergeben sich aus der Abweichung zwischen dem Modellschätzwert \hat{y} und dem Messwert y .

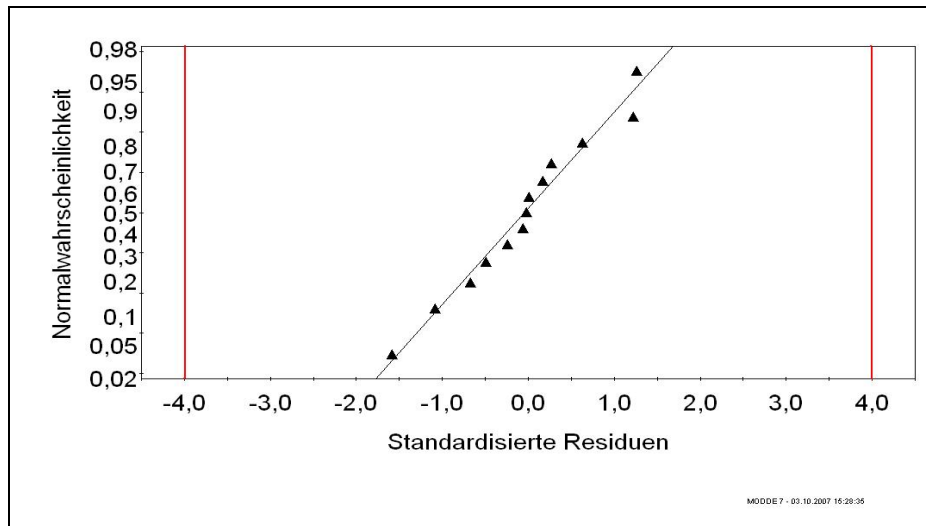


Abb. 2.4: Grafische Darstellung des Tests auf Normalverteilung der Residuen

Eine Normalverteilung der Residuen liegt dann vor, wenn in der grafischen Darstellung (siehe Abb. 2.4) die Werte auf einer Geraden im Bereich zwischen -4 und +4 liegen. Ausreißer liegen abseits der Geraden oder außerhalb des Bereichs und können so erkannt und nicht berücksichtigt werden.

Berechnung der Modellkoeffizienten/Regressionsanalyse

Mit der Regressionsanalyse wird durch das Regressionspolynom ein mathematischer Zusammenhang zwischen den quantitativen Faktoren und den Zielgrößen hergestellt [Kle98], [Sche97]. Die Voraussetzung dafür ist ein stetiges Verhalten der Zielgrößen im untersuchten Bereich und eine gleichmäßige Verteilung der Versuchspunkte über den Versuchsraum.

Die Antwortfunktion $\eta = f(x)$ ist im einfachsten Fall eine Gerade $\eta = \beta_0 + \beta x$. Durch die Versuchsstreuung ε weicht das Versuchsergebnis y von η ab:

$$y = \eta + \varepsilon = \beta_0 + \beta x + \varepsilon \quad (2.8)$$

Die Gleichung, die die Daten am besten darstellt, wird nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten, d. h., es wird die geringste Abweichung zwischen den Messwerten und der Geraden in y -Richtung gesucht.

Im Modell $\hat{y} = b_0 + bx$ schließen die Schätzwerte b_0 und b die Versuchsstreuung mit ein. Das Modell erfüllt die Bedingung: $\sum \varepsilon_i^2 = \sum (y_i - \hat{y})^2 = \text{Minimum}$

Allgemein weist ein lineares Polynom 1. Grades die folgende Form auf:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (2.9)$$

Für Polynome 2. Grades gilt allgemein:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j}^{k-1} \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (2.10)$$

In den meisten Fällen reichen Polynome 1. oder 2. Grades aus, um den Zusammenhang zwischen den Faktoren und der Zielgröße ausreichend genau darzustellen. Bei K Regressionskoeffizienten benötigt man $N \geq K$ Versuche. Um die Zahl der Koeffizienten zu reduzieren, können Glieder weglassen werden. Es entsteht dann ein unvollständiges Polynom. Ein gemischtes Polynom wird erhalten, wenn Glieder eines höheren Grades ermittelt werden (z. B. lineares Modell mit Wechselwirkungen). Eine Wechselwirkung $x_1 x_2$ bedeutet, dass der Einfluss des Faktors x_1 von der Stufe des Faktors x_2 abhängt und umgekehrt.

Um die Einflüsse der verschiedenen Faktoren miteinander vergleichen zu können, werden diese in MODDE zentriert und skaliert dargestellt. Das bedeutet, dass die Werte so verschoben werden, dass die oberen und unteren Faktorstufen symmetrisch um den Nullpunkt liegen und auf 1 und -1 normiert sind (siehe Abb. 2.5).

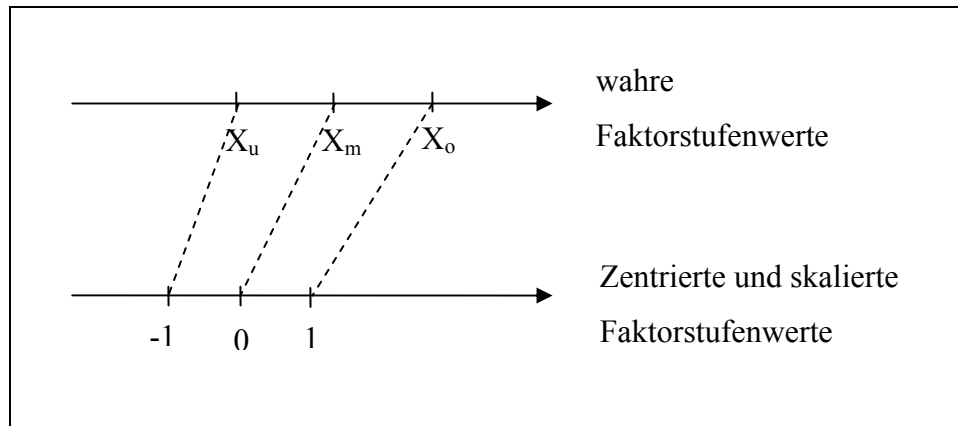


Abb. 2.5: Zentrierung und Skalierung der Faktorstufenwerte

Beurteilung der Residuen zur Überprüfung des Modells

Um die Güte des Modells zu überprüfen, sind vier Darstellungen möglich, die auf unterschiedliche Aspekte eingehen [Kle98]. Diese Darstellungen können mit der Software MODDE 7 problemlos erstellt werden (siehe Abb. 2.6).

Die Auftragung der Residuen gegen x (d. h. einen Faktor) zeigt an, ob das Modell zu den Daten passt (Abb. 2.6 a). Dabei darf keine Abhängigkeit erkannt werden, da sonst das Modell falsch ist.

Um zu überprüfen, ob es einen Trend gibt, werden die Residuen gegen die Versuchsnummer (d. h. die Reihenfolge, in der die Versuche durchgeführt wurden) aufgetragen (Abb. 2.6 b). Bei Vorhandensein einer Abhängigkeit haben sich Versuchsbedingungen verändert, z. B. durch Werkzeugverschleiß oder Veränderung der Umgebungstemperatur.

Die Standardabweichung muss unabhängig vom y -Wert sein, damit Vertrauensbereiche ermittelt werden können. Zur Überprüfung dieser Unabhängigkeit werden die Residuen gegen den berechneten Wert \hat{y} aufgetragen (Abb. 2.6 c). Dabei dürfen die Residuen keine Trichterform bilden, sondern müssen eine Punktwolke bzw. ein waagrechtes Band ergeben. Vergrößert sich die Standardabweichung mit zunehmendem y -Wert, kann eine Transformation der Messwerte sinnvoll sein.

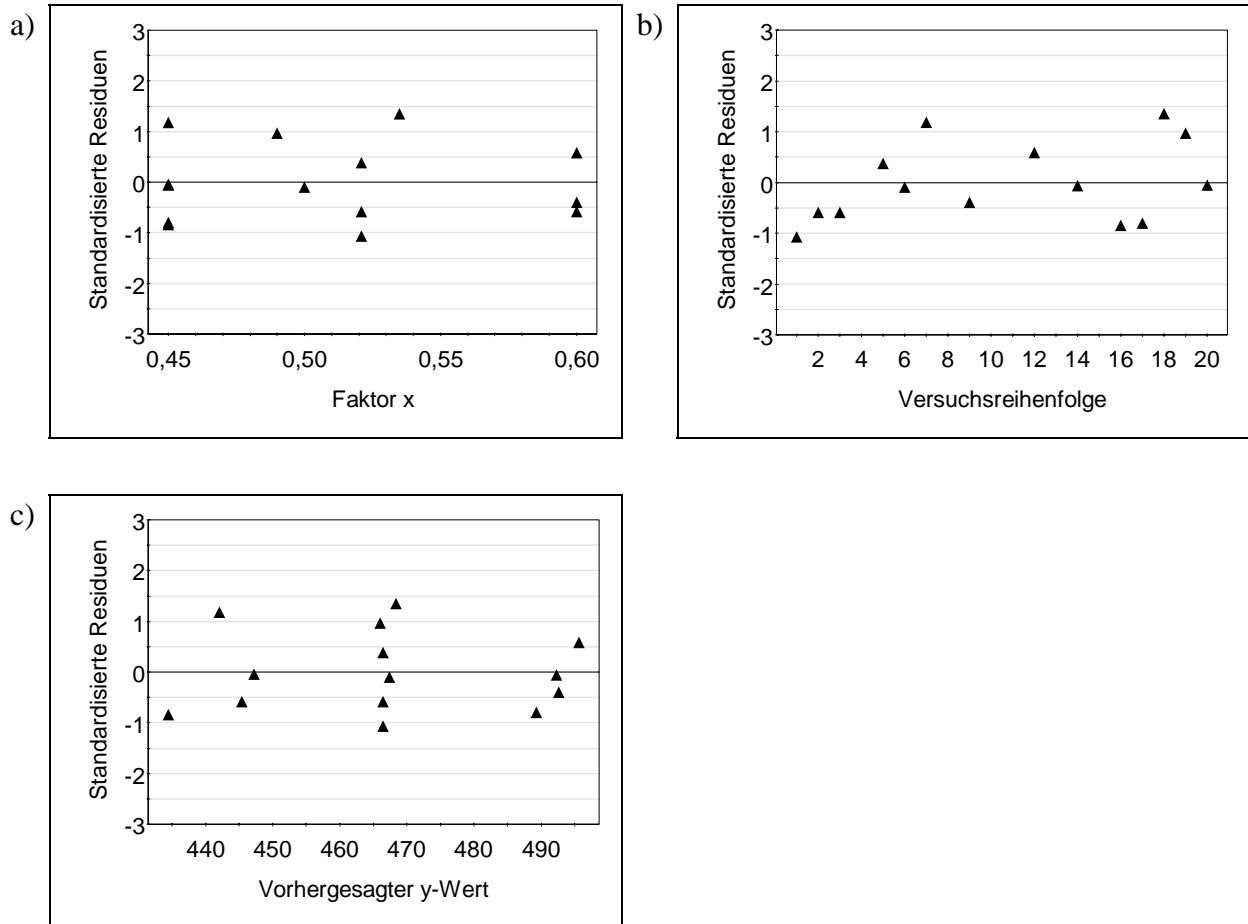


Abb. 2.6: Grafische Überprüfung der Residuen (Bsp. aus eigenen Werten, siehe Kap. 4.2.2)

- a) Auftrag der standardisierten Residuen gegen den Faktor x
- b) Auftrag der standardisierten Residuen gegen die Reihenfolge der Versuche
- c) Auftrag der standardisierten Residuen gegen den vorhergesagten y-Wert

Die Überprüfung der Normalverteilung der Residuen geschieht durch Eintrag dieser ins Wahrscheinlichkeitsnetz. Die Werte müssen näherungsweise auf einer Geraden liegen.

Möglichkeiten der Überprüfung des Modells mit MODDE 7

Mit der Software MODDE 7 kann die Güte des Modells nicht nur anhand der Residuen, sondern auch an weiteren Qualitätsparametern beurteilt werden. Dazu wird die Summe der quadrierten Abweichungen der y-Werte SQ nach Gl. (2.11) in einen Anteil der Regressionsgeraden und eine Abweichung von der Regressionsgeraden zerlegt [Kle98].

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.11)$$

$$SQ_{\text{Gesamt}} = SQ_{\text{Regression}} + SQ_{\text{Rest}}$$

2 Grundlagen und Lösungswege

Dabei soll SQ_{Rest} minimal sein. Die Anpassung des Modells an die Daten ist also umso besser, je größer der Anteil der Abweichung ist, der durch die Regressionsgerade erklärt wird. Diesen Anteil gibt R^2 nach Gl. (2.12) an, dessen Wert zwischen 0 (schlechte Anpassung) und 1 (sehr gute Anpassung) liegen kann und $> 0,8$ sein sollte.

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Regression}}}{SQ_{\text{Gesamt}}} \quad (2.12)$$

Ein Maß zur Vorhersagbarkeit ist Q^2 , das den Anteil der Abweichung der Zielgröße angibt, der vom Modell vorhergesagt werden kann. Auch dieser Wert kann zwischen 0 (schlechte Vorhersagbarkeit) und 1 (sehr gute Vorhersagbarkeit) liegen und sollte $> 0,6$ sein. Die Berechnung von Q^2 erfolgt durch Kreuzvalidierung. Das bedeutet, dass das Modell erstellt wird, indem jeweils ein Versuch zur Berechnung weggelassen wird. Dabei wird jeder Versuch einmal weggelassen und mit dem Modell der übrigen Versuche vorhergesagt. Für jedes erstellte Modell wird R^2 berechnet und Q^2 bildet den Mittelwert aus diesen R^2 -Werten. R^2 überschätzt und Q^2 unterschätzt die Güte des Modells.

Die Modellgültigkeit sollte zwischen 0,25 und 1 liegen. Bei einem Wert kleiner als 0,25 besteht ein Anpassungsdefekt, ein so genannter „Lack of Fit“, d. h., der Modellfehler ist größer als der wahre Fehler der Messung. Der wahre Fehler ergibt sich aus der Abweichung der Messgröße bei mehrmaliger Realisierung an einem Punkt.

Die Reproduzierbarkeit wird meist am Zentralpunkt bestimmt, der mehrfach realisiert wurde und in der Mitte des Versuchsraums liegt. Der Wert der Reproduzierbarkeit wird nach Gl. (2.13) berechnet und sollte nahe bei 1 liegen.

$$\text{Reproduzierbarkeit} = 1 - \frac{s^2(\text{wahrer Fehler})}{s^2(SQ(\text{Mittelwert}))} \quad (2.13)$$

Eine weitere Möglichkeit, um die Korrelation zwischen den Daten und dem Modell zu beurteilen, ist die Auftragung der gemessenen gegen die vorhergesagten Werte. Je besser die Werte hierbei auf einer Geraden liegen, desto größer ist die Übereinstimmung, d. h., desto besser gibt das Modell die Daten wieder.

Signifikanz der Effekte

Zur Bestimmung, ob die Effekte der einzelnen Faktoren auf die untersuchten Zielgrößen signifikant sind, wird das Konfidenzintervall bestimmt [Sche97]. Mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 1 - \alpha$ liegt der wahre Wert innerhalb des Konfidenzintervalls. Die Grenzen des Intervalls werden nach Gl. (2.14) mithilfe der t-Verteilung berechnet:

$$\begin{aligned}\text{Konfidenzgrenzen} &= \text{Effekt} \pm t(v; P) \sqrt{\text{var}\{\text{Effekt}\}} \\ \text{var}\{\text{Effekt}\} &= \frac{4}{cN} s^2\end{aligned}\tag{2.14}$$

v = Freiheitsgrade = Anzahl der Messwerte der Stichprobe – Anzahl der zu bestimmenden Parameter

$P = 1 - \alpha$ (bei zweiseitigem Intervall $P = 1 - \alpha/2$)

c = Anzahl der Realisierungen eines Versuchspunktes

N = Anzahl der Versuchspunkte

s^2 = Streuung.

Wenn das Konfidenzintervall die Null einschließt, dann ist der Effekt nicht signifikant. Das bedeutet, dass ein Effekt nur dann als signifikant angesehen werden kann, wenn dieser größer als die Zufallsstreuung bzw. als die Breite seines Vertrauensbereichs ist. Abb. 2.7 veranschaulicht grafisch, wann ein Effekt aufgrund der Lage seines Konfidenzintervalls signifikant ist. Die Effekte der Faktoren A und D sind signifikant, die der Faktoren B und C nicht.

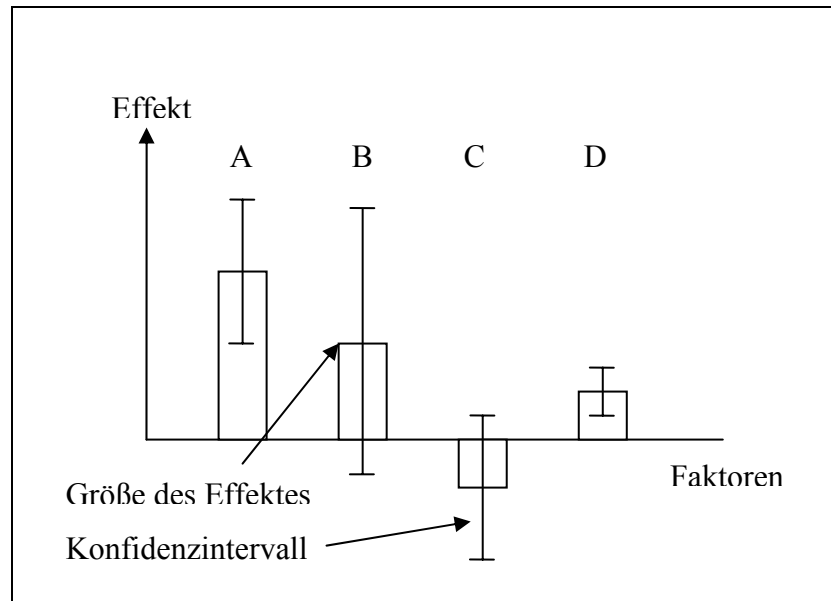


Abb. 2.7: Aussage über die Signifikanz eines Effektes aufgrund der Lage des Konfidenzintervalls

2.5.6 Bestätigung

Die Anwendbarkeit eines Modells kann durch verschiedene Methoden überprüft werden. Es gibt die Möglichkeit der internen oder der externen Validierung [Kes07]. Bei der internen Validierung werden die Daten sowohl zur Erstellung des Modells als auch zur Validierung desselben verwendet. Die externe Validierung erfolgt durch die Verwendung von anderen Daten, die aber auch repräsentativ sein müssen.

Eine Methode der internen Validierung ist die Kreuzvalidierung, die bei MODDE 7 zur Berechnung des Qualitätsparameters Q^2 verwendet wird. Ein Vorteil der Kreuzvalidierung ist die sehr effiziente Nutzung der Daten. Bei Anwendung der Kreuzvalidierung mit Daten aus einem Versuchsplan muss darauf geachtet werden, dass der Versuchsplan mehr Versuche enthält als notwendig. Denn dadurch, dass mithilfe eines Versuchsplans mit möglichst wenigen Versuchen ein Modell erstellt werden soll, ergibt sich ein starker Einfluss jedes einzelnen Versuchs auf das Modell. Wird bei der Kreuzvalidierung ein Versuch zur Berechnung des Modells weggelassen, wird dieser durch die übrigen eventuell nicht gut vorhergesagt. Dadurch verschlechtert sich Q^2 , obwohl das vollständige Modell in der Praxis gut anwendbar wäre.

Zur externen Validierung werden zwei verschiedene Datensätze zur Erstellung des Modells und für dessen Validierung verwendet. Beide Datensätze müssen sorgfältig ausgewählt wer-

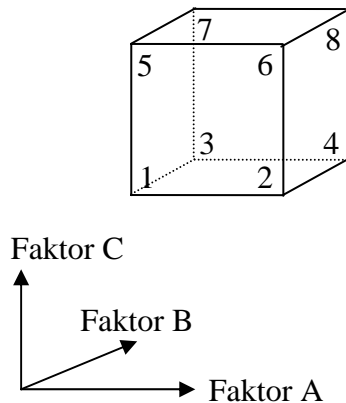
den, um repräsentative Werte für den untersuchten Datenraum zu erhalten. Dadurch werden wesentlich mehr Proben benötigt als bei der Kreuzvalidierung.

Zur Überprüfung des Modells können auch Versuche durchgeführt werden, bei denen die Zielgrößen mithilfe des Modells vorhergesagt wurden. Dann werden die Messwerte mit den vorhergesagten Werten verglichen. Bei Abweichungen muss nach dem Grund gesucht und das Modell eventuell neu erstellt werden. Dadurch wird ein Modell immer besser und stabiler gegenüber ungewollten Einflüssen.

2.5.7 Vergleich von D-optimalen Versuchsplänen gegenüber vollständigen, faktoriellen Versuchsplänen

Die vollständigen, faktoriellen Versuchspläne bilden die Grundlage für viele Weiterentwicklungen in der statistischen Versuchsplanung. Daher werden diese Versuchspläne zunächst beschrieben und dann mit den in dieser Arbeit verwendeten D-optimalen Plänen verglichen.

Ein vollständig faktorieller Versuchsplan mit zwei Faktorstufen wird auch als 2^k -Faktorplan bezeichnet. Dabei gibt k die Anzahl der Faktoren an. Ein solcher Versuchsplan wird vollständig faktoriell genannt, weil alle möglichen Kombinationen der Faktorstufen enthalten sind (siehe Abb. 2.8, Spalten A, B und C). Bei einem Versuchsplan mit drei Faktoren auf zwei Faktorstufen ist eine grafische Veranschaulichung möglich. Die Versuchspunkte dieses Versuchsplans liegen an den Ecken eines Würfels (siehe Abb. 2.8). Die Faktorstufen werden mit + und – bezeichnet.



syst. Nr.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Abb. 2.8: Grafische Darstellung eines vollständigen faktoriellen Versuchsplans mit drei Faktoren auf zwei Stufen und der dazugehörigen Tabelle mit den Faktoren und den Faktorwechselwirkungen [Kle98]

Ein Nachteil der 2^k -Versuchspläne ist das Nicht-Erkennen einer Nichtlinearität, weil jeder Faktor nur auf zwei Stufen untersucht wird. Um auch nichtlineare Abhängigkeiten finden zu können, besteht die Möglichkeit der Verwendung von 3^k -Versuchsplänen. Hierbei gibt es für jeden Faktor drei Faktorstufen. Wie in Tab. 2.2 dargestellt, erhöht sich dadurch die Anzahl der durchzuführenden Versuche mit jedem zusätzlichen Faktor sehr schnell. Deswegen sind 3^k -Versuchspläne nur bei wenigen Faktoren anwendbar.

Tab. 2.2: Anzahl der Versuche bei verschiedener Anzahl an Faktoren und Faktorstufen [Sche97]

Anzahl der Faktoren	Anzahl der Faktorstufen	
	2	3
2	4	9
3	8	27
4	16	81
5	32	243
6	64	729

Die in dieser Arbeit verwendeten D-optimalen Versuchspläne dagegen erlauben die volle Freiheit bei der Erstellung des Plans. Die Vorteile eines D-optimalen Plans sind nach KLEPP-MANN [Kle98] und PETERSEN [Pete91]:

- Zahl und Abstände der Stufen für jeden Faktor frei wählbar,
- alle Kombinationen möglich,
- Vorgabe von Nebenbedingungen bzw. Einschränkungen möglich (wenn z. B. bestimmte Kombinationen nicht sinnvoll oder machbar sind),
- Integration bereits durchgeführter Versuche möglich,
- nachträgliche Erweiterung durch zusätzliche Versuche möglich,
- Modellansatz beliebig wählbar,
- beliebige Anzahl an Versuchen oberhalb einer Mindestanzahl.

Nachteile eines D-optimalen Plans sind zum einen, dass die Erstellung und Auswertung eines solchen Versuchsplans nur mithilfe geeigneter Software möglich ist, und zum anderen, dass dieser Versuchsplan nicht immer orthogonal ist. Orthogonalität bedeutet, dass der Korrelationskoeffizient zwischen den einzelnen Einflussfaktoren gleich Null ist.

Die Zahl der Versuche muss größer sein als die Zahl der Koeffizienten im Modell. Als Faustregel gilt, dass die optimale Zahl der Versuche etwa das 1,5-fache der Zahl der Koeffizienten betragen sollte. Tab. 2.3 beschreibt die Anzahl der Versuche bei verschiedenen Versuchsplänen und Modellen in Abhängigkeit von der Zahl der Faktoren. Die Vorteile der D-optimalen Versuchspläne werden vor allem bei einer großen Anzahl an zu untersuchenden Faktoren sichtbar.

Tab. 2.3: Anzahl der Versuchspunkte bei verschiedenen Versuchsplänen und Modellen [Pete91]

Versuchsplan	Anzahl k der Faktoren				
	2	3	4	5	6
3^k	9	27	81	243	729
2^k	4	8	16	32	64
D-optimal:					
- Linear	3	4	5	6	7
- Linear mit Wechselwirkungen	4	7	11	16	22
- Quadratisch minimal	6	10	15	21	28

In der Vektorschreibweise wird ein D-optimaler Versuchsplan folgendermaßen dargestellt [Pete91]:

$$Y = X \beta + \varepsilon$$

Die Matrix Y beschreibt die Ergebnisse bei n durchgeführten Versuchen, der Vektor β die unbekannten Modellparameter und die Versuchsmatrix X die Einflussfaktoren und alle weiteren Terme, die im Modell enthalten sind (Wechselwirkungsterme oder quadratische Terme). Die Dimension der Versuchsmatrix hängt von der Anzahl der Versuche und der Anzahl der Koeffizienten des Modells ab.

Die Determinante von $X^t X$ ist das Gesamtmaß der Informationen für die X -Matrix und wird bei D-optimalen Plänen maximiert. Daher kommt auch der Name dieser Versuchspläne: D-optimal. D-Optimalität bedeutet, dass die Auswahl der Einzelversuche so erfolgt, dass die Koeffizienten des Modells möglichst genau bestimmt werden können [Kle98].

Die Orthogonalität eines Versuchsplans ist ein wichtiger Punkt für dessen Auswertbarkeit. Das heißt, dass die Korrelation zwischen den Einflussfaktoren so gering wie möglich sein sollte. Der multiple Korrelationskoeffizient R_i kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen. Je näher dieser bei Null liegt, desto besser ist die Orthogonalität. Auch ein nicht orthogonaler Versuchsplan kann mithilfe von Matrizen und entsprechender Software ausgewertet werden, allerdings sind die Vertrauensbereiche größer als bei orthogonalen Plänen. Eine Kennzahl für die Orthogonalität eines Versuchsplans ist der sogenannte „Variance Inflation Factor“ VIF (entspricht Condition Number in MODDE), der nach Gl. (2.15) berechnet wird:

$$VIF = \frac{1}{(1 - R_i^2)} \quad (2.15)$$

Bei ansteigender Korrelation wird der VIF immer größer. Ein absolut orthogonaler Versuchsplan besitzt einen VIF von 1, und viele statistische Versuchspläne haben einen $VIF < 3$. Bei einem $VIF > 10$ sind die Regressionskoeffizienten in der Regressionsgleichung unsicher. In der Praxis wird ein VIF von nicht größer als 4-5 angestrebt.

In MODDE werden für die Auswahl eines Versuchsplans verschiedene Werte angegeben. Die „G-Efficiency“ vergleicht die Effizienz von D-optimalen Plänen mit Teilfaktorenplänen nach Gl. (2.16) und sollte möglichst hoch sein.

$$G_{\text{eff}} = \frac{100 - p}{N \cdot d} \quad (2.16)$$

p = Anzahl der Terme im Modell

N = Anzahl der Versuche im Versuchsplan

d = maximale, relative Vorhersagestreuung

Die „Condition Number“ entspricht dem VIF und sollte nahe bei eins liegen.

Ein weiterer Wert zur Beurteilung des Versuchsplans ist „LogDetNorm“. Das bedeutet, dass die Determinante von $X^T X$, normiert nach der Zahl der Terme im Modell p und der Zahl der Versuche N , logarithmiert wird (siehe Formel (2.17)).

$$\text{LogDetNorm} = \log_{10} \left[\text{Det} \left(X^T X \right)^{1/p} / N \right] \quad (2.17)$$

Der höchste Wert für „LogDetNorm“ ist Null (für einen orthogonalen Plan). Die Auswahl des D-optimalen Plans erfolgt nach dem größten Wert für „LogDetNorm“.

2.6 Lösungswege

Das Forschungsziel bestand in der Erarbeitung von wissenschaftlich-technischen Grundlagen für eine gezielte Entwicklung von Emails für verschiedene Edelstahl-Sorten. Dabei mussten die Emails den hohen ADK der Metallsubstrate angepasst werden und durften in den chemischen, mechanischen und optischen Eigenschaften gegenüber konventionellen Emails keine Nachteile aufweisen.

Zur Lösung der Forschungsaufgabe wurde die Variation folgender Parameter vorgenommen:

- Metallsubstrat (drei verschiedene Edelstahl-Sorten mit sehr unterschiedlichen ADK von $12,2 \dots 19,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
- Metallvorbehandlung (Entfetten, Beizen, Strahlen)
- Emailzusammensetzungen (Netzwerkbildner-/Netzwerkwannder-Verhältnis)
- Schichtanzahl (falls notwendig, um hohen ADK des Edelstahls ausgleichen zu können)
- Aufbringen einer Sol-Gel-Sekundärbeschichtung (falls notwendig, um chemische Beständigkeit zu verbessern)
- ausgewählte Farbkomponenten (Spinell-, Rutil-, Zirkonfarbkörper).

Die Versuche sollten mit verschiedenen Metallsubstraten durchgeführt werden, um Aussagen über die Emaillierbarkeit der unterschiedlichen Edelstahl-Sorten (Cr-Stahl, Cr/Ni-Stahl, Duplex-Stahl) mit ihren weit auseinanderliegenden ADK und das jeweils am besten geeignete Email treffen zu können. Die Variation des Metallsubstrates ließ sich nur durch die Auswahl von verschiedenen Edelstahl-Sorten realisieren, weil eine chemische Veränderung einer Edelstahl-Sorte in diesem Projekt nicht realisierbar war.

Zur Vorbehandlung der Bleche wurden die Wirkungen von Entfetten, Beizen und Strahlen getestet. Damit sollte das optimale Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung der Edelstahl-Bleche gefunden werden, um eine ausreichende Haftung zwischen Edelstahl und Email zu erhalten.

Die chemische Zusammensetzung des Emails wurde variiert, um den Einfluss verschiedener Rohstoffkomponenten auf unterschiedliche Eigenschaften des Emails bzw. des Edelstahl/Email-Verbundes beschreiben zu können. Hierbei ist die statistische Versuchsplanung angewendet worden, um den Versuchsumfang zu minimieren, statistische Auswertungen durchführen und objektive Aussagen über den Einfluss der Rohstoffe treffen zu können.

Aufgrund des geringeren zeitlichen und technischen Aufwandes wurden die Bleche mit einer Einschicht-Emaillierung beschichtet. Eine Zweischicht-Emaillierung sollte nur dann angewandt werden, wenn kein Email gefunden werden konnte, das sowohl einen dem Edelstahl angepassten ADK als auch eine ausreichende chemische Beständigkeit besaß. Als weitere Variante zur Verbesserung einer nicht ausreichenden chemischen Beständigkeit wäre das Aufbringen einer Sol-Gel-Sekundärbeschichtung vorgesehen gewesen.

Die verschiedenen Eigenschaften des Emails bzw. des Edelstahl/Email-Verbundes wurden wie folgt charakterisiert:

- Prüfung der chemischen Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf
- Ermittlung von T_g , T_{Erw} und ADK der Email-Fritte mittels Dilatometer
- Ermittlung der Ablauflänge der Email-Fritte zur Einschätzung des Fließverhaltens
- Charakterisierung der Oberflächenqualität und des Glanzes.

Nach der Ermittlung einer optimalen Emailzusammensetzung für jeden Edelstahl sollte eine Einfärbung dieses Versatzes mit verschiedenen Farbkörpern erfolgen, um die Möglichkeiten der Farbgebung für Edelstahlemails zu untersuchen. Dazu durfte die Fritte keine anderen färbenden Oxide enthalten (z. B. die Haftoxide CoO und CuO). Falls dies zu Problemen mit der Haftung des Emails auf dem Edelstahl geführt hätte, wären weitere Möglichkeiten zur Herstellung von farbigen Emails die Zugabe von farblosen Haftoxiden, wie WO_3 oder MoO_3 , eine Voroxidation der Bleche oder die Verwendung eines Zweischicht-Emails gewesen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Auswahl der Edelstahl-Sorten

Die Auswahl der Edelstahl-Sorten orientierte sich am Praxiseinsatz und an den unterschiedlichen thermomechanischen Eigenschaften. Es wurden drei verschiedene Edelstähle ausgewählt, die zum einen andere chemische Zusammensetzungen und damit auch andere Gefüge (ferritisch, austenitisch und ferritisch-austenitisch) und zum anderen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten (ADK) (von $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $19,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) besaßen. Zum Einsatz kamen die in Tab. 3.1 aufgeführten Edelstähle:

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung (nach EN 10088) und ADK der verwendeten Edelstähle

Interne Bezeichnung	E1	E2	E3
Bezeichnung	1.4016	1.4462	1.4301
	X6Cr17	X2CrNiMoCuN22-5-3	X5CrNi18-10
Sorte	ferritisch	duplex	austenitisch
Zusammensetzung			
C	$\leq 0,08$	$\leq 0,030$	$\leq 0,07$
Si	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$
Mn	$\leq 1,00$	$\leq 2,00$	$\leq 2,00$
P _{max}	0,040	0,035	0,045
S	$\leq 0,015$	$\leq 0,015$	$\leq 0,015$
N		0,10 - 0,22	$\leq 0,11$
Cr	16,00 – 18,00	21,00 – 23,00	17,00 – 19,50
Mo		2,50 – 3,50	
Ni		4,50 – 6,50	8,00 – 10,50
ADK _{20-200°C} [10^{-6} K^{-1}]	11,5	14,1	18,1
ADK _{20-375°C} [10^{-6} K^{-1}]	12,2	15,1	19,3

Zur Vereinfachung bekamen die Edelstähle in der Reihenfolge zunehmender ADK-Werte die Bezeichnungen E1, E2 und E3. Die angegebene chemische Zusammensetzung gibt die in der EN 10088 [Norm05] vorgeschriebenen Werte wieder. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden mit einem Dilatometer NETZSCH DIL 402E gemessen.

3.2 Anwendung der statistischen Versuchsplanung

Um die chemische Zusammensetzung des Emails gezielt zu variieren und daraus Schlüsse über den Einfluss der verschiedenen Rohstoffkomponenten auf die untersuchten Emailleigenschaften ziehen zu können, wurde die statistische Versuchsplanung angewandt. Die Erstellung des Versuchsplans erfolgte mit Hilfe der Software MODDE 7 von Umetrics. Dazu sind die in Tab. 3.2 aufgeführten Faktoren variiert worden:

Tab. 3.2: Anteile der Faktoren im Versuchsplan

Faktor	%
Quarz	45 bis 60
calcinierte Soda	10 bis 35
Borax (wasserfrei)	10 bis 25
Lithiumcarbonat	0 bis 5
Bariumcarbonat	0 bis 2

Die Auswahl der zu variierenden Rohstoffe erfolgte auf Grundlage der Fritte-Zusammensetzung aus der Dissertation von HILLER [Hil95] (siehe auch Kap. 3.4, Tab. 3.4). Quarz, Soda und Borax sind für die meisten Emails wichtige Rohstoff-Komponenten, durch die viele Eigenschaften des Emails beeinflusst werden. Weitere ausgewählte Rohstoffe waren Lithiumcarbonat, das auch eine wichtige Email-Komponente ist, und Bariumcarbonat, das als Ersatz für hochtoxische Komponenten wie Blei- oder Antimonoxid eingesetzt wird. Als konstante Faktoren wurden die Rohstoffe Calciumcarbonat, Mangandioxid (MnO_2) und Cobaltoxid ausgewählt, die zusammen einen Anteil von 8 % ergaben. Bei solchen Mixturplänen können die einzelnen Faktoren nicht unabhängig voneinander variiert werden, weil die Summe aller Faktoren immer 100 % ergeben muss. Die zu untersuchenden Zielgrößen waren chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf, Fließlänge, Ausdehnungskoeffizient, Transformationstemperatur T_g , dilatometrische Erweichungstemperatur T_{Erw} , visuelle Oberflächenbewertung und visuelle Bewertung des Glanzes.

3.3 Herstellung der Fritten

Um eine ausreichende Menge an Fritte für die Emaillierung von 18 Edelstahl-Bleichen (6 Bleche pro Sorte) zu erhalten, wurden für jede Versuchsreihe 1050 g Rohstoffe auf jeweils 0,1 g genau eingewogen. Eine Versuchsreihe entsprach einer Fritte-Variation nach dem statistischen Versuchsplan. Die Zugabe von Haftoxiden orientierte sich an den Ergebnissen von HILLER [Hil95] und betrug 1 g CuO / 100 g Fritte. Anschließend wurde der Schmelzversatz in einem Porzellanmahltopf auf einer Rollerbank eine Stunde homogenisiert. Aufgrund der Menge des Versatzes war ein Aufschmelzen von drei Chargen in je zwei Tiegeln notwendig, d. h. 175 g pro Tiegel. Der elektrisch beheizte Ofen wurde mit zwei Schamotte-Tiegeln auf 1300 °C aufgeheizt. Das Ein- und Nachlegen des Gemenges erfolgte je nach Versatz in 3 bis 4 Teilmengen im Abstand von 5 – 10 min. Nach einer Schmelzdauer von insgesamt 2 h pro Charge wurde die Schmelze in Wasser gefrittet und der komplette Schmelzvorgang mit den Chargen 2 und 3 wiederholt. Nach dem Schmelzen und Fritten des gesamten Versatzes wurde dieser im Trockenschrank bei ca. 100 °C über Nacht getrocknet.

3.4 Vorbehandlung der Stahlbleche

Durch Vorversuche sollte herausgefunden werden, welche Vorbehandlung eine ausreichende Haftung des Emails auf allen drei Edelstählen gewährleistet. Nach den Ergebnissen der Dissertation von HILLER [Hil95] wurde beim Schmelzen der Fritte 1 g CuO / 100 g Fritte der Schmelze hinzugefügt. Der Grundversatz enthielt bereits 1,5 % CoO als Haftoxid. Die in Tab. 3.3 aufgeführten Vorbehandlungsmethoden kamen zur Anwendung.

Die Entfettung der Bleche erfolgte in zwei Bädern, die jeweils eine Konzentration von 50 g Ekasit 028 pro 1 l Wasser und eine Temperatur von 70 – 80 °C aufwiesen. Die Verweilzeit in jedem Bad betrug 5 min; anschließend wurden die Bleche in entionisiertem Wasser gespült.

Vor dem Beizen wurden die Bleche einige Minuten entfettet. Nach dem 10- bzw. 20-minütigen Beizen in 15 %iger Salzsäure bei Raumtemperatur wurden die Bleche gespült und getrocknet.

Für das Strahlen der Bleche wurde kantiger Normalkorund mit Anteilen von Fe₂O₃ und einem Korndurchmesser von 297 – 420 µm verwendet. Der Strahldruck betrug ca. 5 bar.

3 Experimenteller Teil

Tab. 3.3: Varianten zur Vorbehandlung der Bleche

Vorbehandlungsmethode	Zugabe von Haftoxid	Bemerkungen
Entfettung 1	kein zusätzliches Haftoxid	50 g/l Ekasit 028, 70 – 80 °C, 5 min Bad 1, 5 min Bad 2, 5 min Spülen in entionisiertem Wasser
Entfettung 2	1 g CuO / 100 g Fritte	50 g/l Ekasit 028, 70 – 80 °C, 5 min Bad 1, 5 min Bad 2, 5 min Spülen in entionisiertem Wasser
Beizen 1	1 g CuO / 100 g Fritte	Salzsäure (ca. 15 %), 10 min, Raumtemperatur
Beizen 2	1 g CuO / 100 g Fritte	Salzsäure (ca. 15 %), 20 min, Raumtemperatur
Strahlen	1 g CuO / 100 g Fritte	Normalkorund, Strahldruck ca. 5 bar, Korndurchmesser 297 – 420 µm

Die Vorversuche wurden mit der Frittezusammensetzung (siehe Tab. 3.4) aus der Dissertation von HILLER [Hil95] durchgeführt.

Tab. 3.4: Frittezusammensetzung der Vorversuche nach [Hil95]

Oxid	%
SiO ₂	56,6
Na ₂ O	22,0
B ₂ O ₃	14,0
CaO	3,4
MnO	2,5
CoO	1,5

Nach dem Einbrand des Emails fand eine optische Bewertung der Haftung statt. Auf den entfetteten Blechen haftete das Email ohne zusätzliche Haftoxide nur auf der Sorte E1. Bei E2 und E3 platzte das Email teilweise bzw. komplett ab. Die Zugabe des Haftoxids verbesserte die Haftung auch bei der Sorte E2; es wurden keine Abplatzungen des Emails mehr beobach-

tet. Das Beizen der Bleche brachte keine weitere Verbesserung der Haftung – das Email platze bei E3 sofort nach dem Einbrand ab. Dabei konnten keine Unterschiede zwischen den 10 und 20 min gebeizten Blechen beobachtet werden. Erst nach der Vorbehandlung der Bleche durch Strahlen mit Korund haftete das Email auf allen drei Stahlsorten. Deswegen wurden für alle weiteren Versuche die Edelstahl-Bleche durch Strahlen vorbehandelt.

Die ausführlichen Ergebnisse sind in Kap. 4.1 zu finden.

3.5 Herstellung emaillierter Bleche

Zur Herstellung eines spritzfähigen Email-Schlickers wurden pro Mühle zu 100 g Fritte 9,4 g Mühlenzusätze und 60 ml destilliertes Wasser gegeben. Die Mühlenzusätze waren

5 g	Quarzmehl	
4 g	Blauton	(Stabilität des Schlickers, Festigkeit der emaillierten Schicht)
0,2 g	Natriumnitrit	(Stellmittel, Rostschutzmittel)
0,2 g	Natriumaluminat	(Stellmittel).

Die Mahlung erfolgte 25 min in einer Laborkugelmühle. Insgesamt war die Menge aus sechs Mühlen notwendig, um eine ausreichende Schlickermenge zu erhalten. Nach einer Standzeit des Schlickers von einer Stunde wurde dieser mittels Spritzpistole auf die Bleche (10 x 10 cm²) aufgetragen. Danach wurden die emaillierten Bleche bei ca. 80 °C getrocknet und das Email in einem elektrisch beheizten Ofen 4,5 min bei 820 °C eingebrannt.

3.6 Herstellung von Dilatometer-Stäbchen

Für die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Emails wurden Stäbchen aus der Fritte und nicht aus dem Schlicker hergestellt, weil die Dilatometer-Messung der Schlicker-Stäbchen zu größeren Abweichungen der Ergebnisse führt als die Messung der Fritte-Stäbchen. Die verschiedenen Fritten sind jeweils in einem kleinen Schmelztiegel bei 940 °C aufgeschmolzen worden. Nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen erfolgte das Anschmelzen eines Glasstabes an die Emailoberfläche. Durch das gleichmäßige Herausziehen des Stabes entstand ein Emailstäbchen, dessen Dicke von der Ziehgeschwindigkeit abhing. Nach der Abkühlung wurden die Stäbchen zurechtgeschnitten, die Enden planparallel

geschliffen und die Proben durch Tempern entspannt. Das Tempern erfolgte bei ca. 10 K unterhalb von T_{Erw} mit anschließender Abkühlung der Probe im ausgeschalteten Ofen.

3.7 Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Emails

Die Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Emails gegen kochendes Wasser und Wasserdampf erfolgte in Anlehnung an die Norm ISO 2744 [Norm98]. Bei diesem Verfahren wird der Massenverlust der emaillierten Bleche bestimmt, der durch die Reaktion des Wassers mit der Probenoberfläche entsteht. Dabei wird zwischen dem Angriff in der flüssigen Phase und dem in der Dampfphase unterschieden.

Zur Ermittlung des Massenverlustes wurden die Proben vor und nach der Prüfung der chemischen Beständigkeit gesäubert, bei 110 °C 2 h getrocknet, im Exsikkator mindestens 2 h abgekühlt und auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen. Die Prüfung wurde mit 450 ml Prüf Flüssigkeit nach ISO 2733 [Norm83] mit dem „Gerät für die Prüfung mit sauren und neutralen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen“ (siehe Abb. 3.1) durchgeführt.

Die Angabe des Massenverlustes erfolgte in $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$. Für jede Versuchsreihe wurden zwei parallel laufende Versuche zur Bestimmung der chemischen Beständigkeit durchgeführt, aus deren jeweils erhaltenen Werten für den Angriff in der flüssigen Phase und für den in der Dampfphase der Mittelwert gebildet wurde.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der Bestimmung der chemischen Beständigkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, z. B. Lage der Heizwicklung, Dichtungsmaterial, Anzahl der zurückfließenden Wassertropfen aus dem Rückflusskühler. In der in dieser Arbeit verwendeten Norm sind diese Faktoren nicht näher definiert und führen daher z. T. zu Unterschieden zwischen den parallel durchgeführten Versuchen. Auch Ringversuche in verschiedenen Labors der Emailindustrie zeigten signifikante Unterschiede in den Ergebnissen der Bestimmung der chemischen Beständigkeit. Der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde in diesen Versuchen untersucht und ist in die inzwischen vorliegende neue Norm DIN EN 14483-2 [Norm04] übernommen worden.

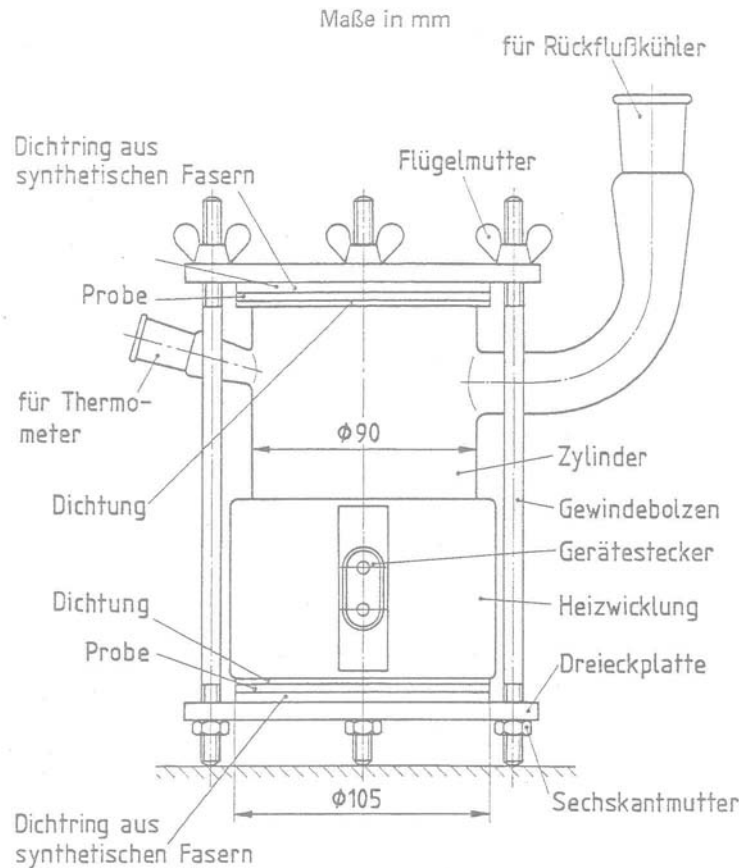


Abb. 3.1: Gerät für die Prüfung der chemischen Resistenz mit sauren und neutralen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen

3.8 Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten

Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte mit einem Dilatometer NETZSCH DIL 402E. Außerdem wurden die Transformationstemperatur T_g und die dilatometrische Erweichungstemperatur T_{Erw} bestimmt.

Prüfkörper waren die zuvor hergestellten Stäbchen, die auf eine Länge von 25 – 50 mm mit planparallelen Enden gesägt wurden. Die Messung der Längenänderung des Prüfkörpers mit der Temperatur (Aufheizrate: 5 K/min) erfolgte über einen induktiven Wegaufnehmer. Die Probe befand sich in einem Sinterkorund-Gestänge.

Die Messdaten stellen die Summe der Längenänderungen von Probe, Messstempel und Probenhalterung dar. Deshalb müssen diese vor der Auswertung mit einer Kalibrierkurve korrigiert werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird mit Hilfe der zum Dilatometer gehörenden Software aus der Steigung der Messkurve berechnet und als $ADK_{25-375^\circ C}$ angegeben. T_g und T_{Erw} lassen sich direkt aus der Messkurve ablesen. Als T_g wird die Temperatur be-

3 Experimenteller Teil

zeichnet, an der sich die beiden geradlinig verlängerten Äste der Ausdehnungskurve schneiden (siehe Abb. 3.2). Die dilatometrische Erweichungstemperatur wird am Maximum der relativen Längenänderung abgelesen.

Jede Probe wurde nur einmal gemessen. Um dennoch die Messgenauigkeit bestimmen zu können, ist die dilatometrische Messung an einer Probe sechsmal wiederholt worden. Dabei ergab sich eine Genauigkeit von $\pm 0,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für den ADK und von $\pm 4 \text{ K}$ für T_g und $T_{\text{Erw.}}$.

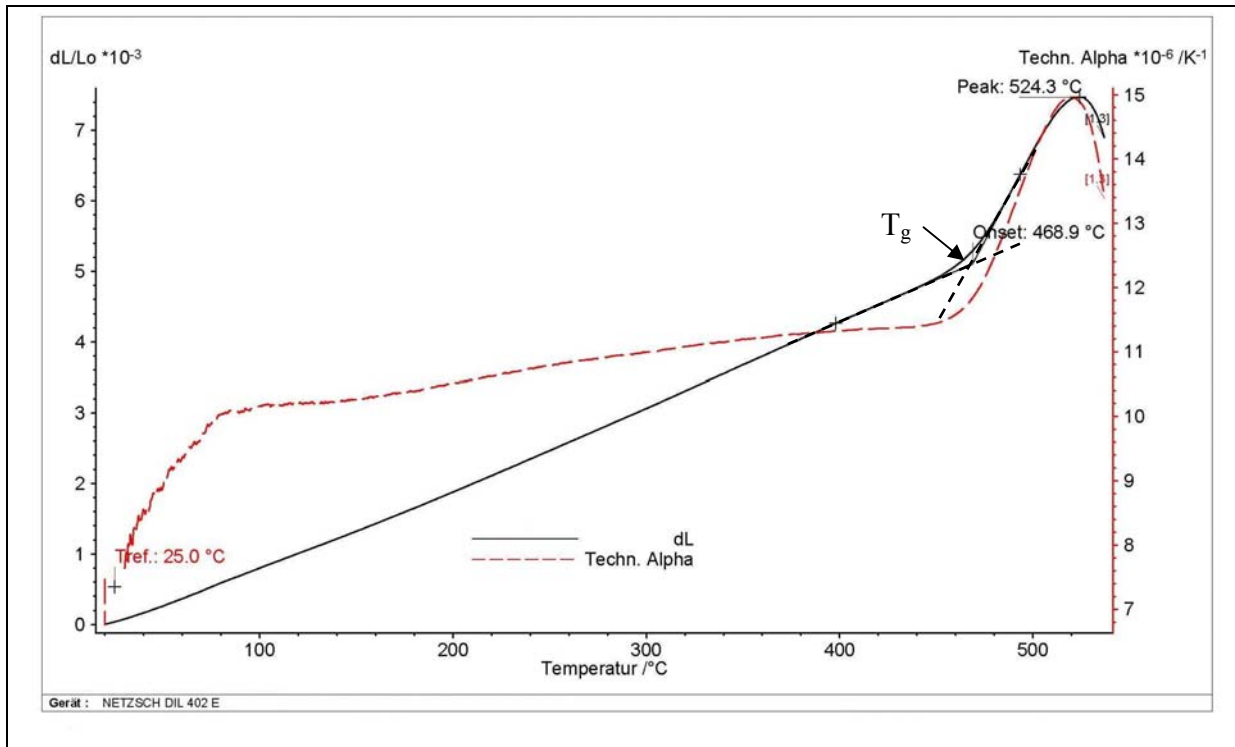


Abb. 3.2: Beispiel für eine dilatometrisch ermittelte Messkurve

3.9 Bestimmung der Fließlänge

Eine in der Email-Industrie übliche Methode zum Vergleich von unterschiedlichen Email-Fritten hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften ist die Bestimmung der Fließlänge bezogen auf einen Standard. Dazu wurden die Email-Fritten trocken aufgemahlen (Bayer Sieb mit 3600 Maschen; Mahlfeinheit 2 – 4; Einwaage 10 g) und mit einer Handpresse zu Zylindern (ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$) gepresst. Als Standard wurde eine Frittezusammensetzung nach HILLER [Hil95] verwendet. Auf jede Platte wurden drei Standards (links / Mitte / rechts) und vier Versuchsfritten platziert. Die Platte wurde auf einem Probenhalter waagrecht bei 930 °C so lange in den Ofen gelegt, bis die Zylinder zu einer Halbkugel aufgeschmolzen waren. Dann wurde der Pro-

benhalter um 45 ° gekippt. Sobald die erste Fritte den Rand der Platte erreicht hatte, wurde die Probe aus dem Ofen genommen. Nach dem Abkühlen wurden die Fließlängen ausgemessen, aus den drei Werten des Standards ein Mittelwert gebildet und die Werte der Versuchsfritten dazu in Bezug gesetzt.

3.10 Charakterisierung der Oberflächenqualität und des Glanzes

Die Oberfläche wurde visuell nach Ebenheit (z.B. Wellen, Orangenhaut) und Glanz beurteilt. Da dies qualitative Angaben sind, die nicht in einem Versuchplan eingetragen und ausgewertet werden können, muss ein halbquantitativer Maßstab verwendet werden, um die Oberflächenqualität der Proben einordnen zu können. Dazu wurde die folgende Skala erstellt (Tab. 3.5):

Tab. 3.5: Skala zur Bewertung von Oberfläche und Glanz der Emails

Oberflächenqualität		Glanz	
6	viel Dellen / Wellen / „Orangenhaut“	9	höchster erreichter Glanz
...	↑	...	
0	glatte Oberfläche	5	↑
...	↓	...	
-5	starke Griesigkeit	0	mattes Email

Als „Wellen“ wird hier eine wellenartig aussehende Strukturierung der Oberfläche bezeichnet. Die „Orangenhaut“ charakterisiert eine leicht narbige Oberfläche des Emails. Unter „Griesigkeit“ wird eine ungleichmäßige Oberfläche verstanden, die durch Pickel und Löcher verursacht wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der Vorbehandlung auf die Emailhaftung

Um den Einfluss von unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden auf die Haftung des Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Blechen zu untersuchen, wurden die Bleche mit folgenden Methoden vorbehandelt (siehe auch Kap. 3.4):

- Entfettung mit Ekasit 028 bei 70-80 °C für 5 min
- Beizen mit 15 %iger Salzsäure bei Raumtemperatur für 10 min bzw. 20 min
- Strahlen mit Korund bei ca. 5 bar Strahldruck.

Auf den Edelstählen E1 und E2 haftete das Email nach dem Einbrand nach allen genannten Vorbehandlungen (Abb. 4.1, jeweils linke (E1) und mittlere (E2) Spalte). Bei der Stahlsorte E3 dagegen waren Entfettung und Beizen keine ausreichende Vorbehandlung, um eine Haftung des Emails auf dem Substrat zu gewährleisten. Das Email platzte hier nahezu vollständig ab und die blanke Edelstahl Oberfläche zeigte, dass keine Haftreaktionen zwischen dem Email und dem Edelstahl stattgefunden hatten. Erst das Strahlen mit Korund brachte den gewünschten Erfolg (Abb. 4.1, rechte (E3) Spalten); es traten keine Abplatzungen mehr auf.

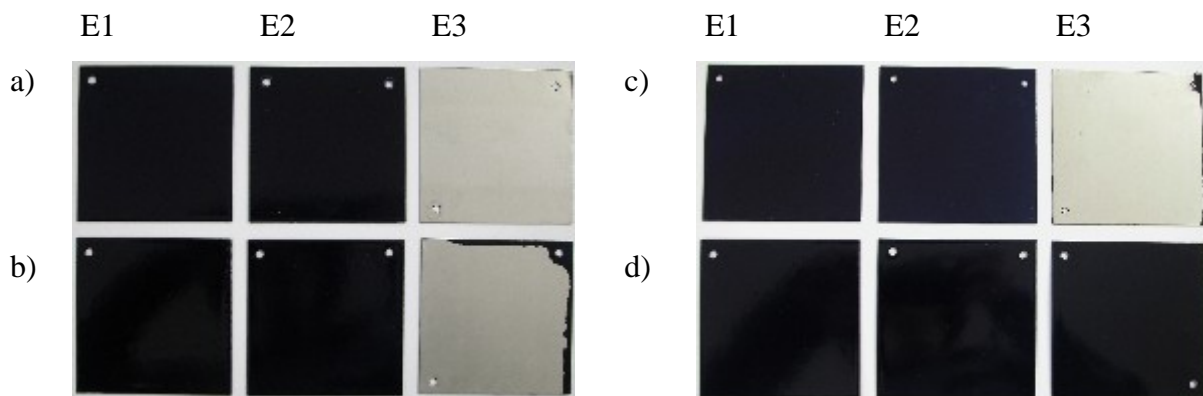


Abb. 4.1: Vergleich der emaillierten Bleche nach verschiedenen Vorbehandlungen

a) entfettet

c) 20 min gebeizt

b) 10 min gebeizt

d) gestrahlt

dunkle Felder: emaillierte Edelstahlbleche

helle Felder: Edelstahlbleche nach dem Abplatzen des Emails

Dem Beizen von Edelstahl-Blechen wird in der Literatur ([Sul71], [Jos94], [Schr98b]) ein unterschiedlicher Einfluss auf die Haftung des Emails zugeschrieben. Eine Verbesserung der Emailhaftung auf Cr/Ni-Stahl durch das Beizen konnte, im Gegensatz zu den Ergebnissen von SCHRÖDER [Schr98b], in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Dieser Unterschied könnte darauf zurückzuführen sein, dass Salzsäuren unterschiedlicher Konzentration eingesetzt wurden. SCHRÖDER [Schr98b] fand bei Anwendung einer 10 %igen Salzsäure ebenfalls keine Verbesserung der Emailhaftung. Erst das Beizen mit einer 18 %igen Salzsäure in Verbindung mit einer langen Beizezeit (20 min) führte zu einer Erhöhung der Haftung.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die in dieser Arbeit verwendete 15 %ige Salzsäure zu gering konzentriert ist, um den Cr/Ni-Stahl angreifen zu können. Dies bestätigen auch die mikroskopischen Aufnahmen der Edelstahloberflächen nach dem Entfetten und nach dem Beizen (siehe Abb. 4.2). Die Oberfläche des Cr/Ni-Stahls (E3) zeigt keine Unterschiede nach der Vorbehandlung durch Entfetten oder Beizen (Abb. 4.2 c). Ein Angriff bzw. eine Aufrauung der Oberfläche hat nicht stattgefunden. Auch beim Duplex-Stahl (E2) ist fast keine Veränderung der Oberfläche durch das Beizen zu finden (Abb. 4.2 b). Nur der Cr-Stahl (E1) zeigt eine deutliche Aufrauung der Edelstahloberfläche (Abb. 4.2 a).

Diese Unterschiede beim Beizen der verschiedenen Edelstahl-Sorten lassen sich mit den chemischen Zusammensetzungen der Edeltähle erklären. Generell gelten Edeltähle als korrosionsbeständig, was aber nicht bedeutet, dass keine Korrosion stattfindet. Auch diese Stähle können von Salzsäure durch Flächenkorrosion angegriffen werden, da sich die Passivschicht, eine dünne, oxidische Schutzschicht, unter diesen Bedingungen nicht ohne weiteres ausbildet. Der Cr-Stahl enthält an wichtigen Legierungsbestandteilen nur Cr, der Duplexstahl zusätzlich noch 5,5 % Ni und 3 % Mo und der Cr/Ni-Stahl sogar ca. 9 % Ni. Der zunehmende Gehalt an Ni oder Mo erhöht die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle, indem diese die Passivschicht stabilisieren [Bec89]. Durch den höheren Gehalt an Legierungselementen besitzt der Cr/Ni-Stahl also eine höhere Korrosionsbeständigkeit als der Cr-Stahl. Damit ist die Ursache für die unterschiedliche Wirkung des Beizens auf die Oberfläche der verschiedenen Edeltähle geklärt.

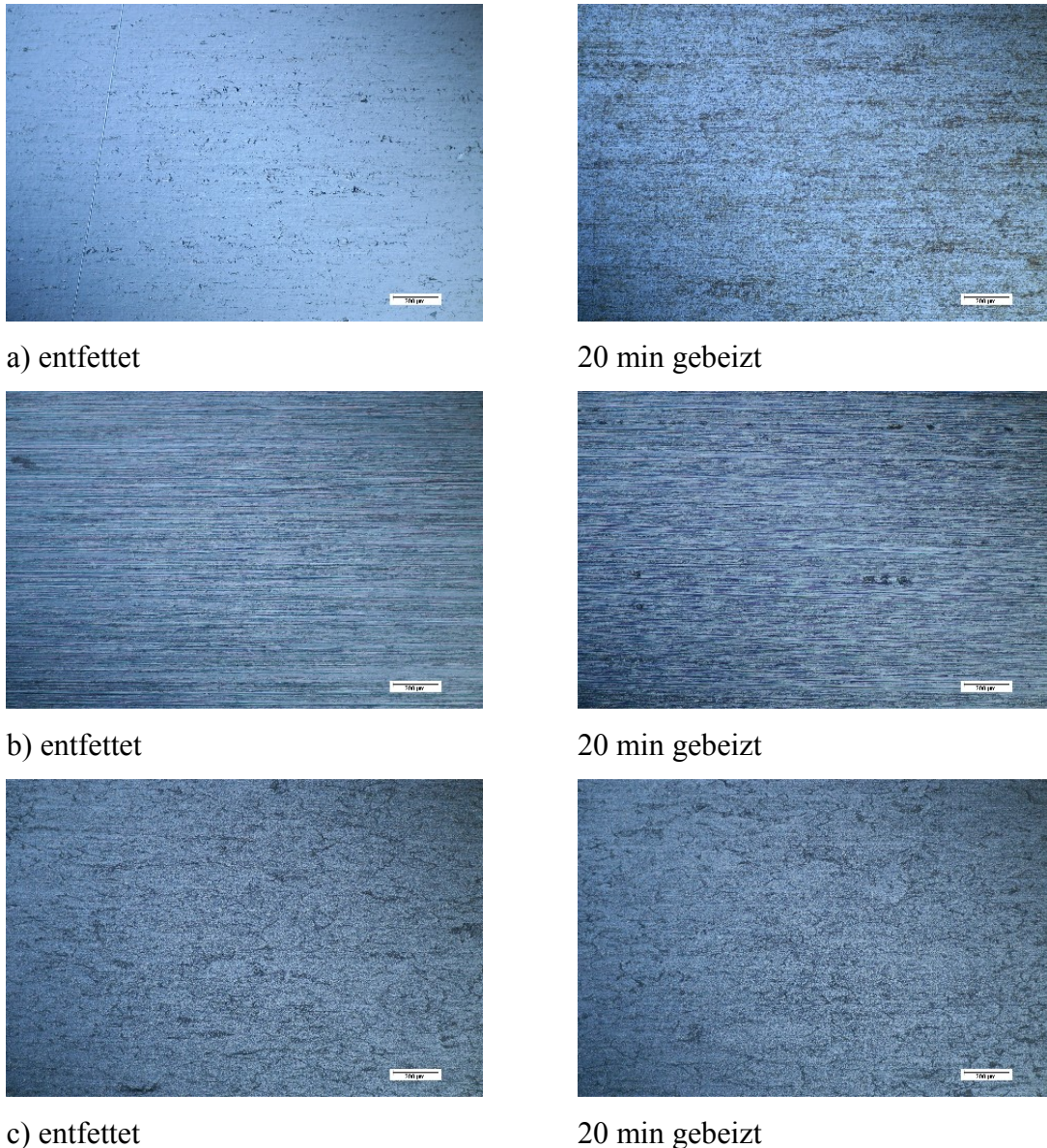


Abb. 4.2: Mikroskopische Aufnahmen der Edelstahloberflächen in 100facher Vergrößerung
a) Edelstahl E1; b) Edelstahl E2; c) Edelstahl E3

Die Haftung zwischen Email und Edelstahl war bei dem Cr-Stahl (E1) und dem Duplex-Stahl (E2) aber auch schon auf den nur entfetteten Blechen gegeben, so dass die Oberflächenaufrauung von E1 durch das Beizen nicht die Ursache für die Haftung sein kann, sondern nur deren Verbesserung bewirkt. Die Haftung muss hier durch die Haftoxide CoO und CuO zustande gekommen sein. Die in der Literatur [Hil95], [Schr98b] beschriebene Reaktionsschicht reichte bei den Edelstählen E1 und E2 aus, um eine ausreichende Haftung zu gewährleisten. Beim Edelstahl E3 hingegen entstanden durch den im Vergleich zu den anderen Edelstählen wesentlich höheren ADK (siehe Tab. 4.1) hohe Druckspannungen im Email, so dass dieses nach dem Einbrennen noch während des Abkühlens abplatzte.

Tab. 4.1: ADK der verwendeten Edelstähle

Interne Bezeichnung	E1	E2	E3
Sorte	Cr-Stahl	Duplex-Stahl	Cr/Ni-Stahl
ADK _{25-375°C} [10^{-6} K^{-1}]	12,2	15,1	19,3

Nach dem Strahlen hingegen haftete das Email auf allen drei Edelstahl-Sorten. Es konnten keine Abplatzungen beobachtet werden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen in der Literatur überein [Sul71], [Shi99], [Ste81], [Jos94]. Auch hier wurde durch das Strahlen eine signifikante Erhöhung der Emailhaftung beobachtet, die durch eine höhere Rauigkeit hervorgerufen wurde. Durch die Strukturierung der Edelstahloberfläche und die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Edelstahl und Email wurde die mechanische Verzahnung verbessert. Diese kann auch große Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten ausgleichen.

4.2 Einfluss des Strahlprozesses auf die Oberflächenqualität des Emails

Probleme mit der Veränderung der Qualität der Emailoberfläche während der Herstellung der emaillierten Probe-Bleche führten zu neuen Erkenntnissen über die optimale Gestaltung des Strahlprozesses. Während einer Versuchsreihe wurden bei einigen Proben viele Nadelstiche auf der Emailoberfläche gefunden, bei anderen Proben nicht, obwohl bei dieser Versuchsreihe die gleichen Edelstahlsubstrate, das gleiche Email und die gleichen Einbrennbedingungen angewendet wurden. Der Unterschied der Emailoberflächen ließ sich nur damit erklären, dass die Edelstahlsubstrate an verschiedenen Tagen von verschiedenen Personen gestrahlt worden waren. Die neu gestrahlten Bleche wiesen die blasige Emailoberfläche auf. Mögliche Ursachen für die stärkere Blasigkeit der Oberfläche sind:

- Strahldauer
- Strahlabstand zum Blech, Strahlintensität (Handhabung des Strahls)
- Strahlmittel (Korngröße, Kornspektrum)
- Austausch des Strahlmittels (kompletter oder nur teilweiser Austausch)
- Gefügeänderungen im Edelstahl durch Strahlen.

Rückwirkend konnte keine Aussage mehr dazu gemacht werden, wie der Strahl bei den fehlerbehafteten Probeplatten gehandhabt und ob das Strahlmittel komplett oder nur teilweise ausgetauscht worden war. Es wird für nicht wahrscheinlich gehalten, dass durch das Strahlen

4 Ergebnisse und Diskussion

Gefügeänderungen im Edelstahl stattgefunden haben, die zu den Veränderungen der Emailoberfläche führten. Dafür müssten die Temperaturen der gestrahlten Bleche höher sein als durch den Strahlprozess erreicht werden können. Das Kornspektrum des Strahlmittels wurde untersucht und dabei ein gröberes Strahlmittel bei den neu gestrahlten Blechen festgestellt. Dies war auf den Austausch des Strahlmittels zurückzuführen. Als wichtigste Ursache wurde die zu lange Dauer des Strahlens und damit eine zu raue Edelstahloberfläche bei den neuen Blechen vermutet, da sich bei der visuellen Beurteilung der neu gestrahlten Bleche eine rauere Oberfläche zeigte.

Zur Bestätigung der Vermutung wurden Versuchsreihen mit unterschiedlicher Strahldauer durchgeführt (ca. 30 s und ca. 60 s pro Blech). Das Strahlmittel war hier dasselbe wie bei den zu lange gestrahlten Blechen. Die hierbei gestrahlten Bleche und die zu lange (ca. 120 s) gestrahlten Bleche wurden unter gleichen Bedingungen emailliert und eingebrannt und danach die Emailoberfläche visuell beurteilt. Die Emailoberflächen der 30 und 60 s gestrahlten Bleche zeigten keine Fehler, die der 120 s gestrahlten Bleche enthielten viele Nadelstiche. Da das Strahlmittel dasselbe war und nur die Strahldauer variiert wurde, kann die negative Veränderung der Oberfläche nur auf das zu lange Strahlen zurückgeführt werden. Die Messung der Rauigkeit der unterschiedlich gestrahlten Bleche ergab eindeutige Unterschiede und bestätigte die zuvor gemachten Beobachtungen. In Abb. 4.3 sind die Rauigkeitskennwerte R_a dargestellt, die den rechnerischen Mittelwerten aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der mittleren Linie entsprechen.

Durch das Beizen der zu lang gestrahlten Bleche (Verfahren 2 und 3) wurde versucht, die Rauigkeit der Edelstahloberfläche zu reduzieren. In Abb. 4.3 lässt sich aber erkennen, dass diese Methode zu keiner Verbesserung führte. Außerdem ist erkennbar, dass die 30 und 60 s gestrahlten Bleche eine niedrigere mittlere Rauheit aufweisen als die zu lang gestrahlten.

Folgende Verfahren sind in Abb. 4.3 dargestellt:

Verfahren 1	falsch gestrahlt (ca. 120 s)
Verfahren 2	falsch gestrahlt und 10 min gebeizt (ca. 15 %ige Salzsäure, bei Raumtemperatur)
Verfahren 3	falsch gestrahlt und 20 min gebeizt (ca. 15 %ige Salzsäure, bei Raumtemperatur)
Verfahren 4	ca. 30 s gestrahlt
Verfahren 5	ca. 60 s gestrahlt.

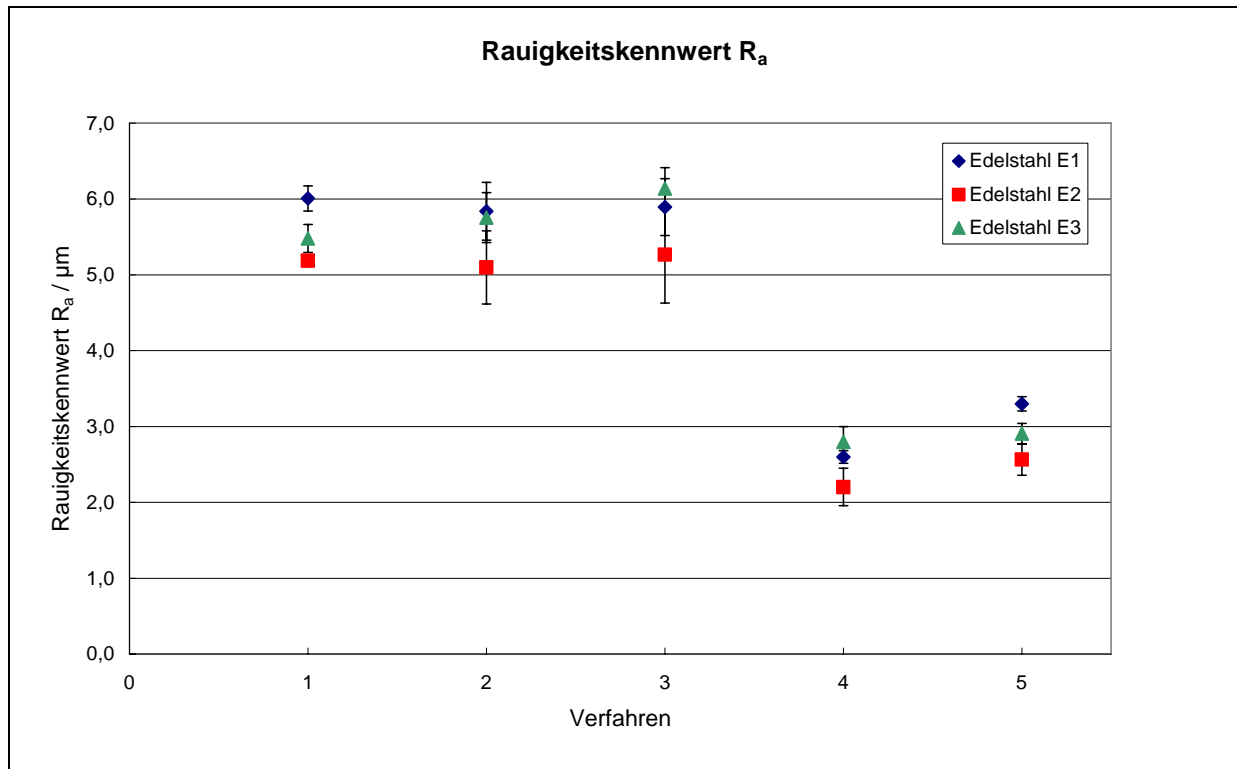


Abb. 4.3: Mittlere Rauheiten R_a der Edelstähle E1 bis E3 nach unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren

Aus den Problemen mit der Qualität der Emailoberfläche, die durch unterschiedliches Strahlen der Edelstahl-Bleche hervorgerufen worden waren, konnte der Schluss gezogen werden, dass auch die Dauer des Strahlens einen erheblichen Einfluss auf die Oberflächenqualität der emaillierten Bleche hat. Die Problematik, dass Änderungen der Bedingungen des Strahlprozesses zu unerwünschten Veränderungen der Emailoberfläche führen, ist in der Praxis auch bei der Emaillierung von Gusseisen [Die81] und Aluminium bekannt.

Die vermehrt auftretenden Nadelstiche auf der Emailoberfläche der zu lang gestrahlten Edelstahl-Bleche könnten zwei Ursachen haben. Entweder könnten durch das Strahlen Blasen in der Edelstahloberfläche eingeschlossen worden sein, die erst sehr spät entweichen konnten, oder der gröbere Anteil des Strahlkorns könnte den feineren Anteil in die Edelstahloberfläche eingeschlagen haben, an dem sich aus dem Edelstahl entweichende Blasen temporär angelagert haben könnten. Diese konnten dann zu spät aus der Email-Schmelzschicht entweichen.

4.3 Einfluss der Edelstahl-Sorte auf die Emaillierbarkeit

Alle drei Edelstahl-Sorten ließen sich emaillieren, indem die Bleche durch Strahlen vorbehandelt wurden. Die Haftung des Emails war auf allen drei Edelstählen gegeben; nur an den Kan-

ten gab es bei einigen Versuchen Abplatzungen. Die Oberflächenqualität eines Emails war aber auf den verschiedenen Edelstahl-Sorten sehr unterschiedlich. Die schlechteste Qualität (d. h. sehr wellige Oberfläche oder Nadelstiche) zeigte in den meisten Fällen das Email auf der Stahlsorte E3. Dies ist der Cr/Ni-Stahl mit dem höchsten Ausdehnungskoeffizienten (ADK). Vor allem bei Emails mit einem SiO₂-Gehalt von > 60 % (mit zunehmendem SiO₂-Gehalt nimmt der ADK ab und die Viskosität zu) entstand auf dieser Stahl-Sorte eine stark strukturierte, wellenartige Oberfläche. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Cr/Ni-Stahl einen sehr hohen Ausdehnungskoeffizienten von $19,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hat. Beim Aufheizen der Probe während des Einbrandes reißt dadurch die Email-Biskuit-Schicht auf und kann bei der vorgegebenen Einbrenntemperatur durch die hohe Viskosität der geschmolzenen Email-Schicht nicht mehr glattfließen. Zur Verbesserung der Oberflächenqualität müssten die Emails mit einem hohen SiO₂-Gehalt auf diesem Cr/Ni-Stahl bei höherer Temperatur (850 – 900 °C) eingebrannt werden.

Die wenigen, aber widersprüchlichen Aussagen, die in der Literatur zur Emaillierbarkeit von Edelstahl getroffen wurden, z.B. [Sul71], [Gho81], konnten in dieser Arbeit nur zum Teil bestätigt werden. Durch Strahlen der Edelstahl-Bleche, Auswahl eines für den jeweiligen Stahl geeigneten Emails, d. h. vor allem im ADK angepassten Emails, und Einbrennen des Emails bei seiner optimalen Einbrenntemperatur, lassen sich alle hier verwendeten Edelstahl-Sorten emaillieren.

4.4 Ergebnisse und Auswertung nach Anwendung der statistischen Versuchsplanung

4.4.1 Ergebnisse nach dem Versuchsplan

In Tab. 4.2 sind die Rohstoff-Zusammensetzungen der einzelnen Versuchsreihen nach dem statistischen Versuchsplan aufgeführt, der mithilfe der Software MODDE 7 erstellt wurde. Eine Versuchsreihe entspricht einer Fritte-Variation nach dem statistischen Versuchsplan. In der Spalte „Versuchsbezeichnung“ gibt „N“ die ursprünglichen Versuchsreihen des Versuchsplans an. „C“ bedeutet, dass dies zusätzliche, mithilfe der Software ermittelte Versuchsreihen zur Ergänzung des Versuchsplans sind. Versuchsreihen mit „Z“ wurden nachträglich noch hinzugefügt, um Bereiche mit wenigen Versuchsreihen abzudecken.

Tab. 4.2: Rohstoff-Zusammensetzungen für die einzelnen Versuchsreihen nach dem statistischen Versuchsplan

Versuchs- bezeich- nung	Versuchs- reihen- folge	Incl/ Excl	Quarz	Soda	Borax	Li ₂ CO ₃	BaCO ₃	Rest
N1	13	Excl	0,45	0,35	0,12	0,00	0,00	0,08
N2	9	Incl	0,60	0,22	0,10	0,00	0,00	0,08
N3	16	Incl	0,45	0,35	0,10	0,00	0,02	0,08
N4	8	Excl	0,57	0,10	0,25	0,00	0,00	0,08
N5	10	Excl	0,45	0,32	0,10	0,05	0,00	0,08
N6	2	Incl	0,60	0,17	0,10	0,05	0,00	0,08
N7	7	Incl	0,45	0,17	0,25	0,05	0,00	0,08
N8	12	Incl	0,60	0,20	0,10	0,00	0,02	0,08
N9	14	Incl	0,45	0,20	0,25	0,00	0,02	0,08
N10	4	Excl	0,45	0,30	0,10	0,05	0,02	0,08
N11	11	Excl	0,60	0,10	0,15	0,05	0,02	0,08
N12	6	Incl	0,50	0,10	0,25	0,05	0,02	0,08
N14	1	Incl	0,52	0,20	0,17	0,02	0,01	0,08
N15	3	Incl	0,52	0,20	0,17	0,02	0,01	0,08
N16	5	Incl	0,52	0,20	0,17	0,02	0,01	0,08
C17	17	Incl	0,45	0,22	0,25	0,00	0,00	0,08
C18	18	Excl	0,60	0,10	0,20	0,00	0,02	0,08
Z19	19	Incl	0,54	0,27	0,10	0,00	0,02	0,08
Z20	20	Incl	0,49	0,27	0,16	0,01	0,00	0,08
Z21	21	Incl	0,45	0,31	0,15	0,01	0,01	0,08

Die Versuchsreihenfolge gibt die zufällige, von der Software bestimmte Reihenfolge an, in der die Versuchsreihen durchgeführt wurden. Aus der Spalte „Incl/Excl“ kann erkannt werden, welche Versuchsreihen in die statistische Auswertung mit einbezogen wurden. Die grau geschriebenen, mit „Excl“ gekennzeichneten Versuchsreihen wurden aus der Auswertung ausgeschlossen, weil diese zu sehr an den Rändern des Untersuchungsraums lagen und sehr extreme Werte aufwiesen (z. B. ADK-Werte $< 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $> 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und T_g -Werte $< 400 \text{ °C}$ und $> 520 \text{ °C}$). Die Versuchsreihe N11 musste aufgrund technischer Fehler ausgeschlossen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Rohstoff-Zusammensetzung wurde zur besseren Vergleichbarkeit in die chemische Zusammensetzung umgerechnet und grafisch dargestellt (Abb. 4.4). Der zu 100 % fehlende Wert setzt sich aus dem konstanten Anteil von CaO, MnO, CoO und CuO zusammen. Aus Abb. 4.4 lässt sich erkennen, dass die Versuchsreihen sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzungen besitzen, die sich dann auch in den untersuchten Eigenschaften bemerkbar machen müssten. Versuchsreihen mit einem niedrigen SiO₂-Gehalt und einem hohen Na₂O-Gehalt (z. B. N3) müssten einen hohen ADK und einen niedrigen T_g-Wert besitzen. Dagegen wurden bei einem hohen SiO₂-Gehalt und einem niedrigen Na₂O-Gehalt (z. B. N2) ein niedriger ADK und eine kurze Ablaflänge erwartet.

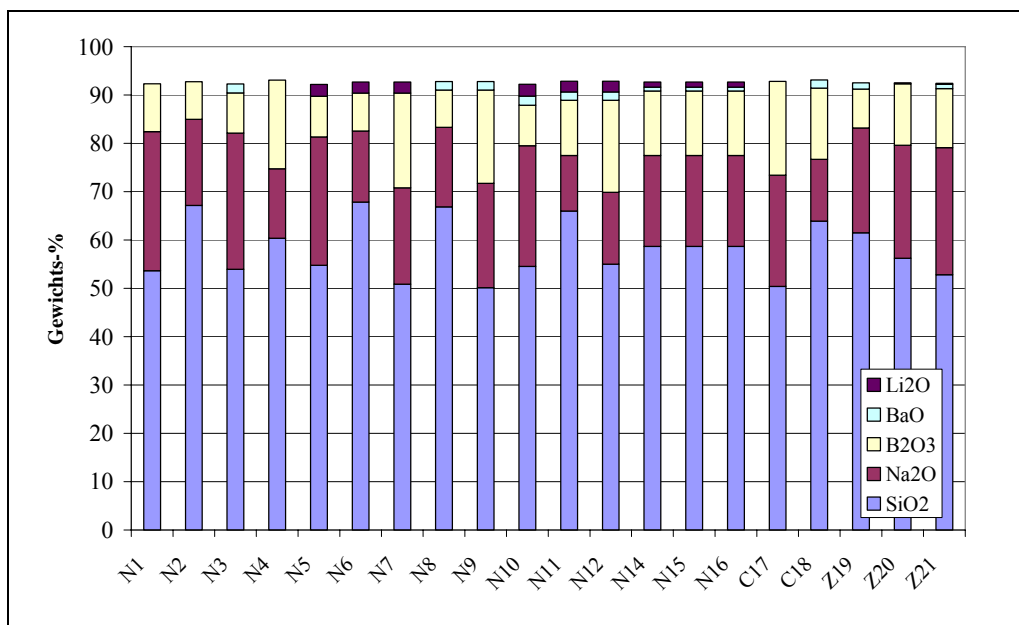


Abb. 4.4: Chemische Zusammensetzung der Versuchsreihen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Fritte (Ablauf, ADK, T_g und T_{Erw}), des Emails (chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf (D) und kochendes Wasser (W)) und des Edelstahl/Email-Verbundes (Oberfläche und Glanz) sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die grau geschriebenen Zeilen sind die aus der Auswertung ausgeschlossenen Versuchsreihen. Ein Vergleich der Werte für die Oberflächenqualität und den Glanz zeigt, dass die Verwendung von verschiedenen Edelstählen als Substrat beim gleichen Email zu unterschiedlichen Oberflächen und einer anderen Ausprägung des Glanzes führt. Generell zeigte der emaillierte Edelstahl E3 die schlechteste Oberfläche. Vor allem bei Emails mit einem SiO₂-Gehalt > 60 % (mit zunehmendem SiO₂-Gehalt nimmt der ADK ab) entstand auf dieser Edelstahl-Sorte eine stark strukturierte, wellenartige Oberfläche (siehe Kap. 4.3).

Tab. 4.3: Ergebnisse nach dem statistischen Versuchsplan

Versuchsname	chem.Best.D / g/m ² ·Tag	chem.Best.W / g/m ² ·Tag	rel. Ablauflänge	ADK _{25-375°C} / 10 ⁻⁶ K ⁻¹	T _g / °C	T _{Erw} / °C	Oberfläche E1	Oberfläche E2	Oberfläche E3	Glanz E1	Glanz E2	Glanz E3
N1	10,17	4,50	1,43	14,71	437	483	-1	-1	-1	1	1	2
N2	0,34	0,19	0,59	10,31	491	553	-2	4	6	6	7	9
N3	6,33	2,78	1,40	14,63	431	477	-1	-1	-1	1	0	1
N4	1,58	0,54	0,31	8,49	524	589	-2	5	6	6	8	9
N5	4,68	2,98	1,68	15,80	391	436	-5	-5	-3	9	9	8
N6	0,52	0,12	0,84	10,66	443	494	2	2	3	5	6	6
N7	0,25	0,25	1,49	11,93	447	491	0	0	1	0	1	0
N8	0,27	0,10	0,59	9,91	498	554	-2	4	6	7	7	9
N9	0,39	0,12	1,07	11,35	492	551	1	1	2	2	2	2
N10	3,78	0,73	1,51	15,29	398	438	-3	-2	-1	8	5	9
N11	0,37	0,47	0,29	10,20	458	516	-3	4	5	5	5	8
N12	0,12	0,06	1,13	10,11	467	525	1	2	3	1	1	2
N14	0,17	0,02		11,44	462	511	1	1	3	3	3	4
N15	0,44	0,28	0,96	11,37	464	507	1	1	3	2	2	4
N16	0,15	0,17	0,98	11,33	468	519	1	1	2	2	2	3
C17	0,75	1,06	1,25	11,68	486	534	1	1	2	2	3	4
C18	4,66	2,62	0,23	7,97	524	592	-2	5	6	5	8	9
Z19	0,62	0,40	0,79	12,06	474	534	1	2	3	5	6	6
Z20	0,62	0,77	1,07	12,64	470	507	0	0	1	4	4	4
Z21	2,51	0,80	1,46	14,05	447	496	0	0	0	1	1	1

Ohne die ausgeschlossenen Versuchsreihen lag die chemische Beständigkeit der Emails gegen Wasserdampf (chem.Best.D) bei einem Abtrag zwischen 0,12 und 6,33 g/m²·Tag und gegen kochendes Wasser (chem.Best.W) bei einem Abtrag zwischen 0,06 und 2,78 g/m²·Tag. Die relative Ablauflänge der Email-Fritte variierte zwischen 0,59 und 1,49 und der ADK zwischen 9,91 und 14,63 · 10⁻⁶ K⁻¹. Die für T_g gemessenen Werte lagen zwischen 431 und 498 °C, die für T_{Erw} gemessenen Werte zwischen 477 und 554 °C.

Bei allen emaillierten Blechen lag eine gegen Stoßbelastung ausreichende Haftung vor. Auch die Kantenemaillierung war bei den meisten Blechen gut. Bei den Versuchsreihen N3 und

Z21 zeigte sich bei allen Edelstahl-Sorten ein leichtes Zurückziehen der Emailschiicht vom Rand. Abplatzungen an den Kanten konnten beim emaillierten Edelstahl E1 nicht beobachtet werden. Beim emaillierten Edelstahl E2 waren nur bei den Versuchsreihen N2 und N14 leichte, oberflächliche Kantenabplatzungen vorhanden. Bei der Emaillierung des Edelstahls E3 zeigten sich die meisten Kantenabplatzungen: leichte, oberflächliche Abplatzungen bei den Versuchsreihen N2, N7, N8, N12 und N16 und stärkere Abplatzungen des Emails bei den Versuchsreihen N14 und Z21.

Nach dem Einbrand des Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Sorten konnte schon während des Abkühlens festgestellt werden, wenn das Email in seinem ADK nicht zu dem des Edelstahls passte. Ein sehr niedriger ADK des Emails führte bei den Versuchsreihen N2 (ADK: $10,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und N8 (ADK: $9,91 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zu einem Knacken in der Emailschiicht, wenn der Edelstahl E3 (ADK: $19,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als Substrat verwendet wurde. Dies wird auf die Druckspannungen zurückgeführt, die aufgrund des sehr hohen ADK-Unterschieds zwischen dem Edelstahl und dem Email in der Emailschiicht entstehen (siehe Kap. 2.4.2). Ein hoher ADK des Emails (Versuchsreihen N3 (ADK: $14,63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Z21 (ADK: $14,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)) verursachte dagegen bei Verwendung des Edelstahls E1 (ADK: $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Zugspannungen in der Emailschiicht, die sich durch Knistern äußerten. Die entstehenden Haarrisse in der Emailschiicht konnten sichtbar gemacht werden.

Die weitere Auswertung und Diskussion der Ergebnisse und Rohstoff-Einflüsse auf die untersuchten Eigenschaften wird mithilfe des Rechners und der Software MODDE 7 vorgenommen.

4.4.2 Überprüfung der Residuen auf Normalverteilung

Da viele statistische Tests und Verfahren nur angewendet werden dürfen, wenn die Messwerte normalverteilt sind, musste diese Voraussetzung zunächst überprüft werden. Mit der Software MODDE 7 werden nicht die Messwerte, sondern die Residuen (Abweichung zwischen Modellschätzwert \hat{y} und Messwert y) überprüft, weil der Test der Normalverteilung nur für unter gleichen Bedingungen ermittelte Messwerte gilt. Die Residuen gelten als normalverteilt, wenn die Werte auf einer Geraden zwischen -4 und +4 liegen. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind anhand einiger ausgewählter Grafiken dargestellt (Abb. 4.5). Für jedes Edelstahl-Substrat wird beispielhaft die Normalverteilung der Residuen für die Eigenschaften „Ablauflänge“ und „Glanz“ gezeigt. Die Normalverteilung der Residuen der übrigen Eigenschaften befindet sich im Anhang Abb. A 1 – A 9.

a)

Abb. 4.5 zeigt, dass die Werte der Residuen für eine Eigenschaft alle auf einer Geraden zwischen -4 und +4 liegen. Damit sind die Residuen, und somit auch die Messwerte, normalverteilt, und eine statistische Auswertung konnte durchgeführt werden.

4.4.3 Erstellung und Überprüfung des Modells

Zur Beschreibung der Daten wurde ein lineares Modell mit Wechselwirkungen gewählt. Das bedeutet, dass jeder Faktor einen linearen Einfluss auf die untersuchten Zielgrößen hat und dass die Faktoren sich eventuell gegenseitig in ihrer Wirkung beeinflussen. Durch diese Wechselwirkung hängt der Einfluss eines Faktors von der Stufe des anderen ab. Um herauszufinden, welche Wechselwirkungen für die Beschreibung der Daten wichtig sind, besteht bei der Software MODDE 7 die Möglichkeit, das Modell zu verändern (Faktoren oder Wechselwirkungen hinzu- oder herauszunehmen) und gleichzeitig die Veränderungen der Qualitätsparameter R^2 , Q^2 und Modellgültigkeit zu beobachten. Die besten Werte für R^2 und Q^2 wurden erzielt, wenn außer den linearen Faktoren Quarz, Soda, Borax, Lithiumcarbonat und Bariumcarbonat noch die Wechselwirkung Soda*Lithiumcarbonat in das Modell mit aufgenommen wurde.

Beispielhaft sind in Abb. 4.6, Abb. 4.7 und Abb. 4.8 für jedes Edelstahl-Substrat ausgewählte Grafiken einiger Email-Eigenschaften zur Überprüfung des Modells anhand der Residuen dargestellt. Dabei sind jeweils die standardisierten Residuen gegen a) einen Faktor, b) die Versuchsreihenfolge und c) den vorhergesagten y-Wert aufgetragen.

Abb. 4.6 a, Abb. 4.7 a und Abb. 4.8 a zeigen, dass die Residuen keine Abhängigkeit vom untersuchten Faktor besitzen. Als Beispiel sind die Residuen der „Transformationstemperatur“ gegen die Werte des Faktors „Quarz“ und die Residuen des „ADK“ (E1), der „Ablauflänge“ (E2) und der „Oberflächenqualität“ (E3) gegen die Werte des Faktors „Soda“ aufgetragen. Dabei ist die Verteilung in x-Richtung nicht wichtig, da diese Werte durch die geplanten Versuchsreihen vorgegeben sind. Entscheidend ist die gleichmäßige Verteilung der Residuen um die Nulllinie.

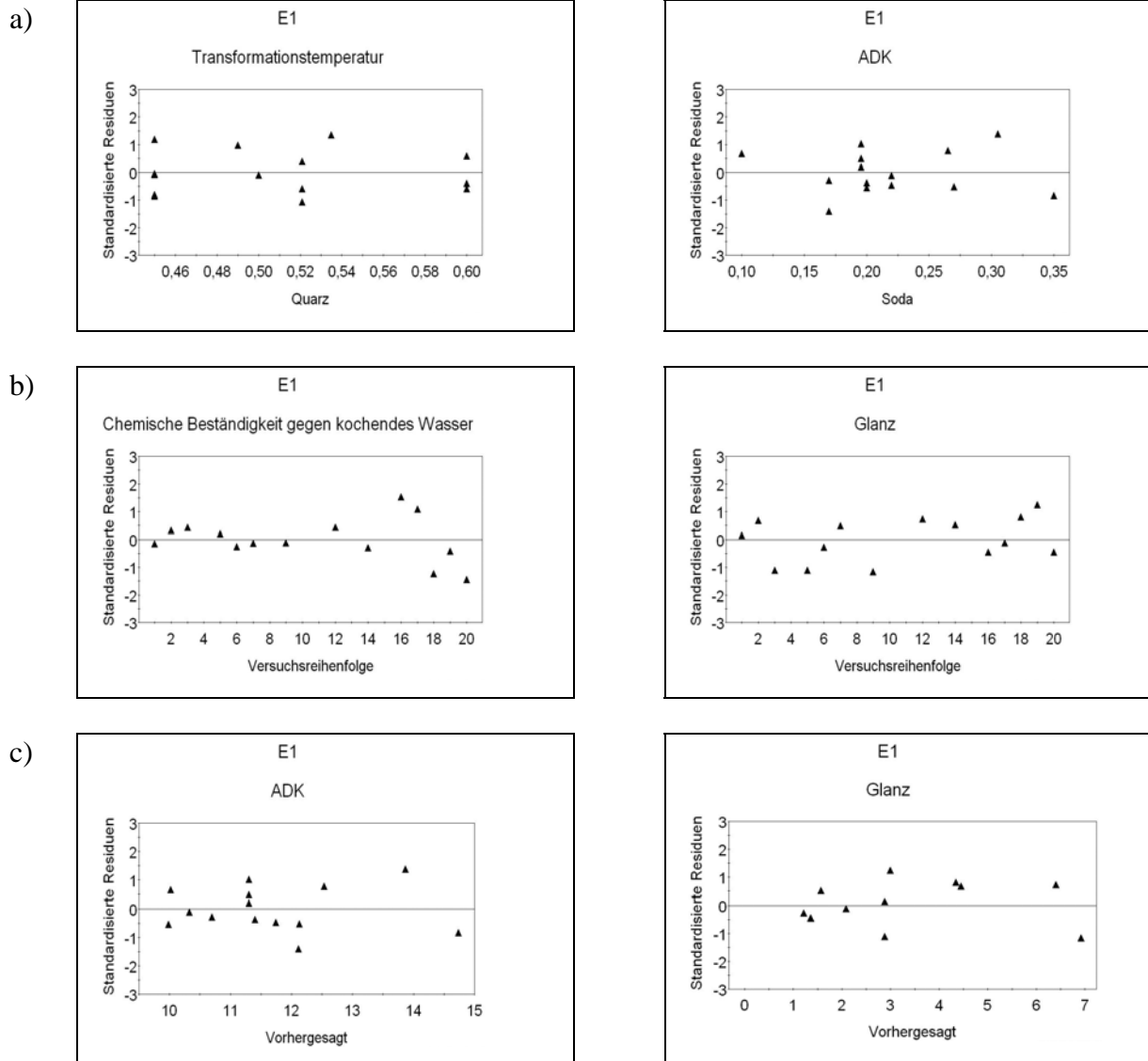


Abb. 4.6: Grafische Überprüfung der Residuen für die Eigenschaften des emaillierten Edelstahls E1

Nach Abb. 4.6 b, Abb. 4.7 b und Abb. 4.8 b kann für die Eigenschaften der emaillierten Edelstähle E1 (z. B. „Chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser“ und „Glanz“), E2 und E3 (z. B. „Transformationstemperatur“ und „Oberflächenqualität“) kein Trend, d. h. keine Veränderung der Residuen mit zunehmender Versuchsnummer, erkannt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

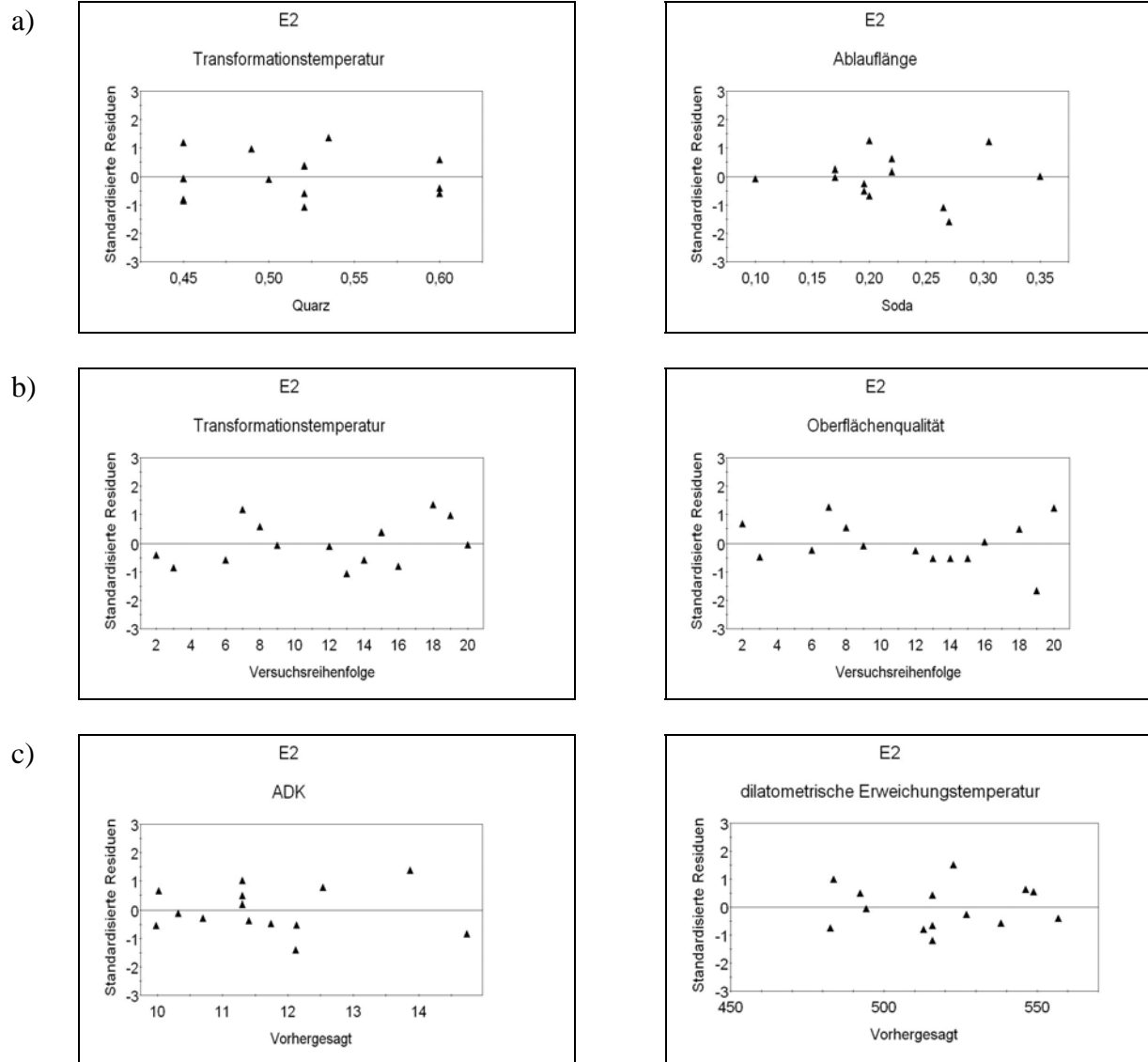


Abb. 4.7: Grafische Überprüfung der Residuen für die Eigenschaften des emaillierten Edelstahls E2

Die Abb. 4.6 c, Abb. 4.7 c und Abb. 4.8 c bestätigen, dass die Standardabweichung unabhängig vom y-Wert ist – die Residuen sind gleichmäßig verteilt.

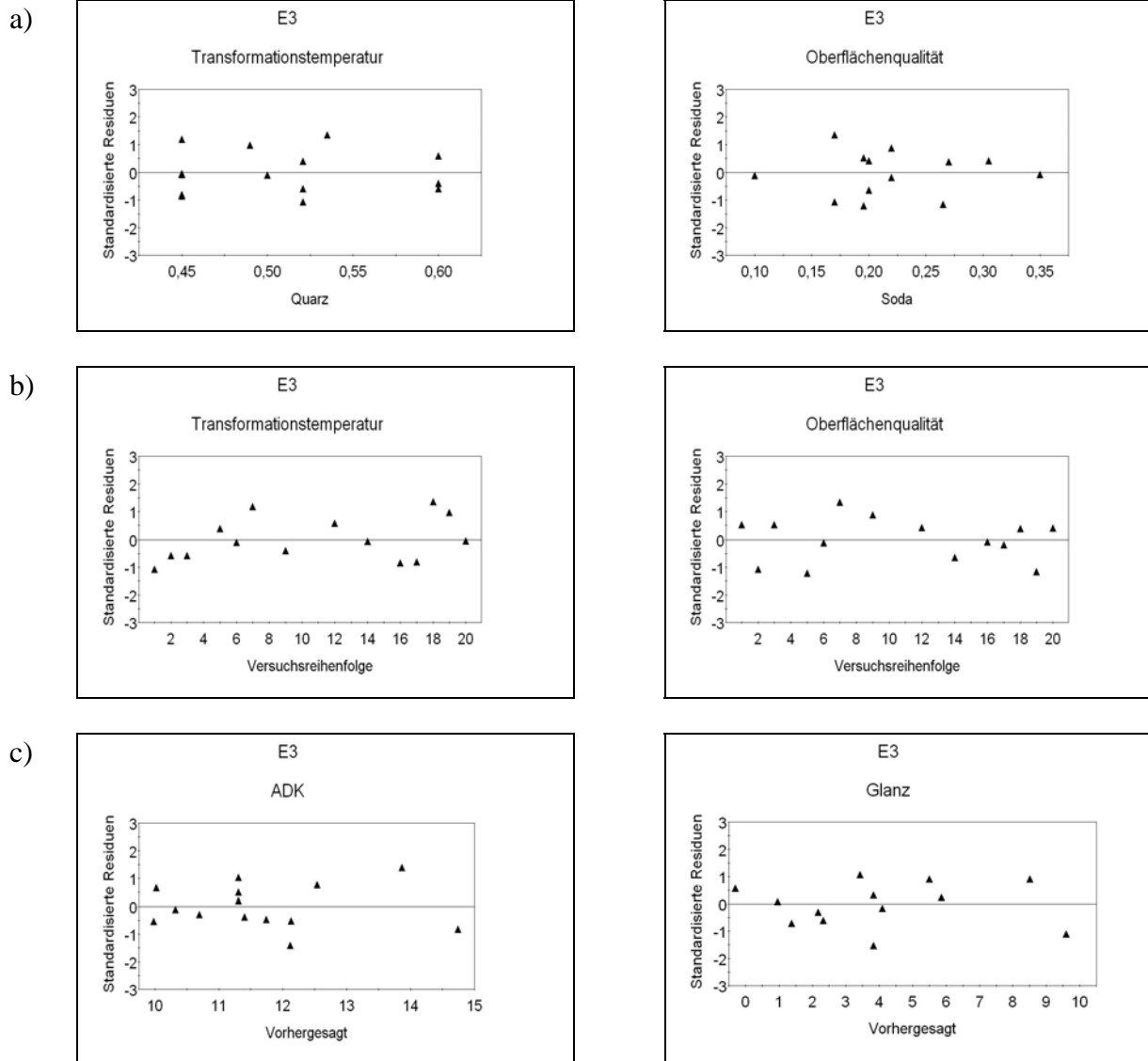


Abb. 4.8: Grafische Überprüfung der Residuen für die Eigenschaften des emaillierten Edelstahls E3

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Überprüfung des Modells anhand der Residuen keine Abhängigkeiten dieser von den untersuchten Faktoren, der Versuchsreihenfolge oder den vorhergesagten Werten ergeben hat.

Weitere Qualitätsparameter zur Überprüfung der Güte des Modells sind R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit und Reproduzierbarkeit. In Abb. 4.9, Abb. 4.10 und Abb. 4.11 sind jeweils die Übersichtsgrafiken für die unterschiedlichen, emaillierten Edelstahl-Substrate dargestellt.

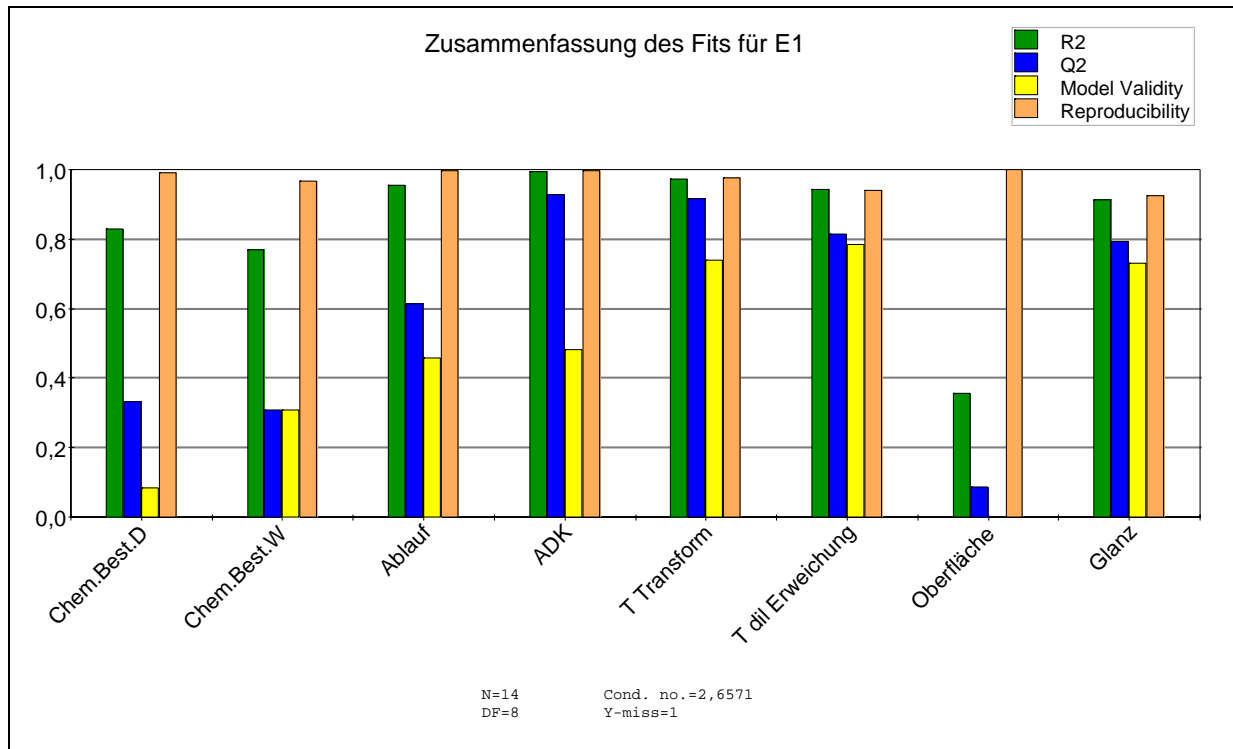


Abb. 4.9: Zusammenfassung des Fits für den emaillierten Edelstahl E1 mit den Qualitätsparametern R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit und Reproduzierbarkeit

R^2 gibt an, wie gut die Anpassung des Modells an die Daten ist, und sollte $> 0,8$ sein. Für den emaillierten Edelstahl E1 ist das Modell bei allen untersuchten Eigenschaften, bis auf die Oberflächenqualität, gut an die Daten angepasst. Die Werte von R^2 liegen zwischen 0,8 und 1,0. Mithilfe von Q^2 kann eine Aussage zur Vorhersagbarkeit getroffen werden. Dieser Wert sollte $> 0,6$ sein. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich ist, wird dieser Wert bei den Untersuchungen der chemischen Beständigkeiten gegen Wasser und Wasserdampf und bei der Bestimmung der Oberflächenqualität deutlich unterschritten. Diese Eigenschaftswerte lassen sich also nicht sicher mithilfe des Modells vorhersagen. Die übrigen untersuchten Eigenschaften (Ablauflänge, ADK, T_g , T_{Erw} und Glanz) lassen sich dagegen sehr gut vorhersagen. Für diese Eigenschaften liegt auch die Modellgültigkeit wie gefordert über 0,25. Vor allem die Werte für die chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf und für die Oberflächenqualität sind so niedrig, dass ein Anpassungsdefekt besteht, d. h., dass der Modellfehler größer ist als der wahre Fehler der Messung. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass z. B. bei der Prüfung der chemischen Beständigkeit gegen Wasserdampf nicht nur die untersuchten, sondern auch andere Faktoren einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Ohne diese nicht erkannten Einflussfaktoren gibt das Modell die Werte der chemischen Beständigkeit nicht gut genug wieder, was auch zu einer schlechten Vorhersagbarkeit dieser Werte führt. Die Tendenzen der

Rohstoffeinflüsse auf die chemische Beständigkeit sind aber durchaus erkennbar. Die Reproduzierbarkeit dagegen ist bei allen untersuchten Eigenschaften gut; die Werte liegen alle über 0,9.

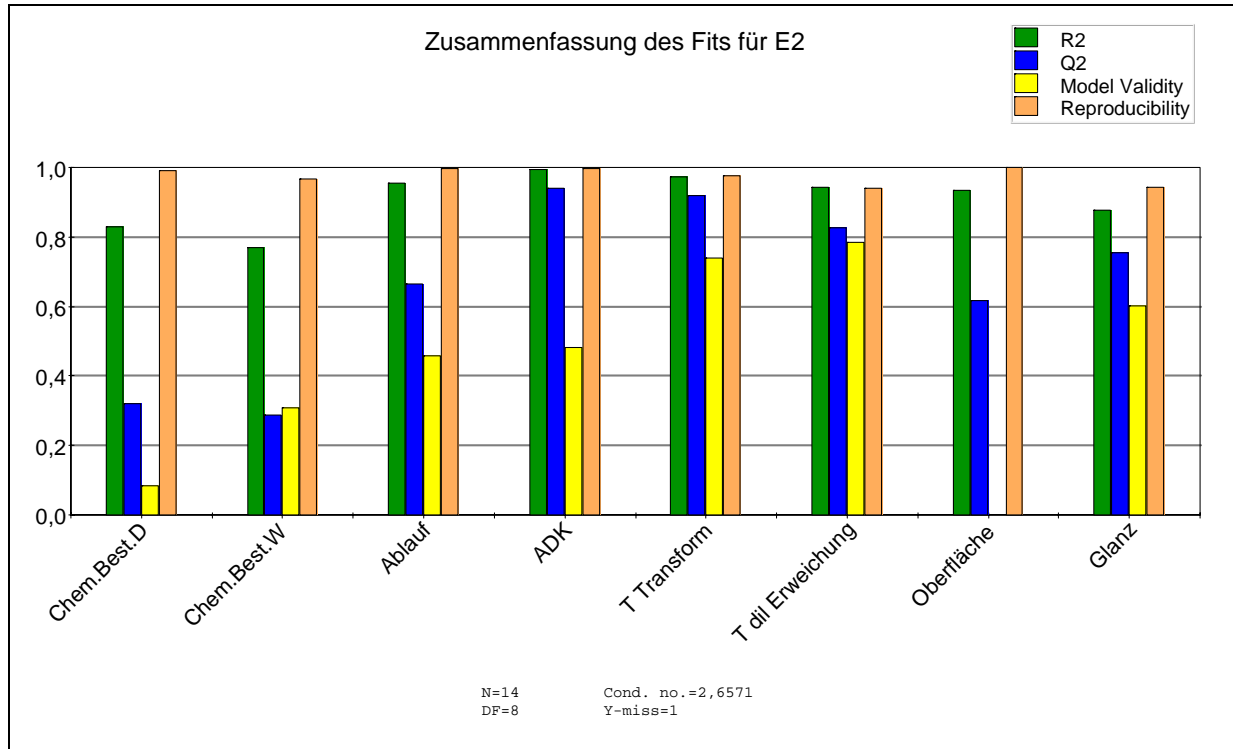


Abb. 4.10: Zusammenfassung des Fits für den emaillierten Edelstahl E2 mit den Qualitätsparametern R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit und Reproduzierbarkeit

Für den emaillierten Edelstahl E2 (Abb. 4.10) ist die Anpassung des Modells an die Daten für alle untersuchten Eigenschaften gut; R^2 liegt zwischen 0,8 und 1,0. Die niedrigen Q^2 -Werte für die chemische Beständigkeit geben wieder eine schlechte Vorhersagbarkeit an. Die Q^2 -Werte für die anderen Eigenschaften liegen bei 0,6 (gute Vorhersagbarkeit) bis 0,9 (sehr gute Vorhersagbarkeit). Wie auch beim emaillierten Edelstahl E1, ist die Modellgültigkeit für alle Eigenschaften außer der chemischen Beständigkeit gegen Wasserdampf und der Oberflächenqualität gegeben. Die Reproduzierbarkeit ist mit über 0,9 bei allen Eigenschaften gut.

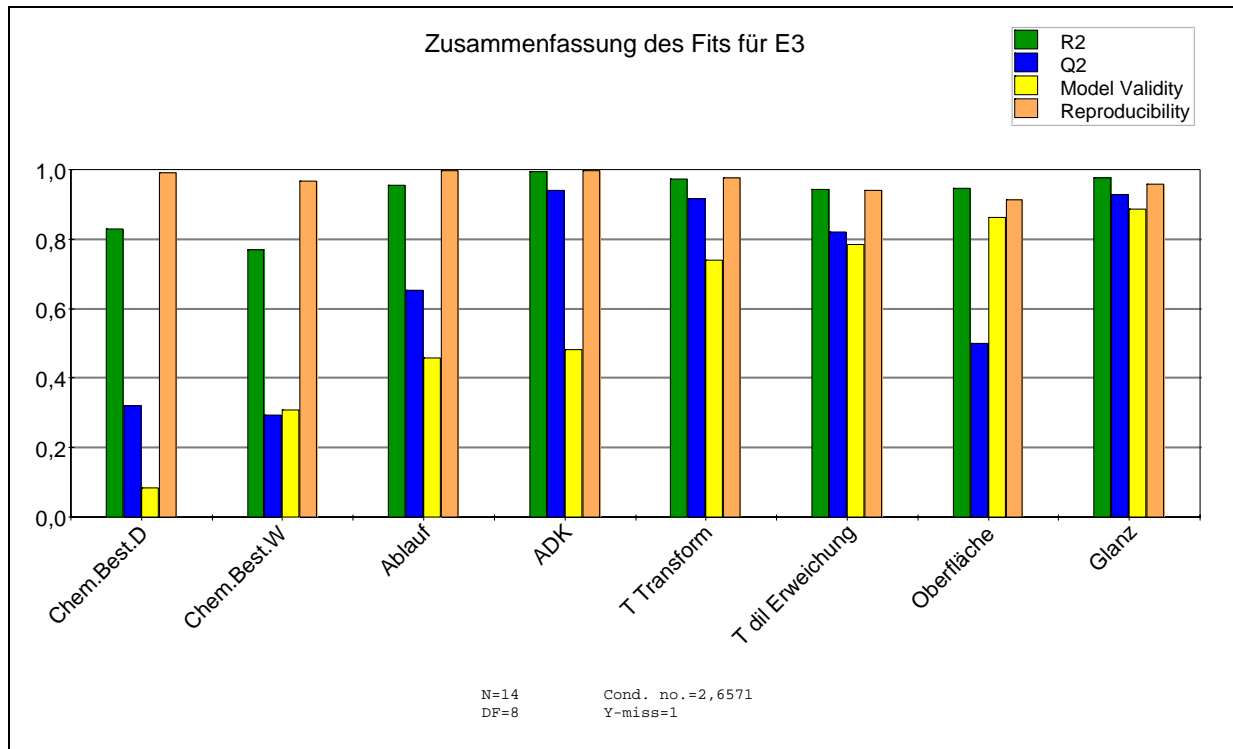


Abb. 4.11: Zusammenfassung des Fits für den emaillierten Edelstahl E3 mit den Qualitätsparametern R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit und Reproduzierbarkeit

Die Zusammenfassung des Fits für den emaillierten Edelstahl E3 (Abb. 4.11) zeigt, dass die Anpassung des Modells für alle Eigenschaften gut ist (Werte zwischen 0,8 und 1,0) und dass die Vorhersagbarkeit für die Werte der chemischen Beständigkeit schlecht, für alle anderen Eigenschaften gut bis sehr gut ist. Ein Modellfehler liegt bei diesem emaillierten Edelstahl nur für die Werte der chemischen Beständigkeit gegen Wasserdampf vor. Alle anderen Eigenschaften weisen Werte von $> 0,25$ für die Modellgültigkeit auf. Die Reproduzierbarkeit der Messungen bzw. Charakterisierungen ist mit über 0,9 für alle Eigenschaften gut.

4.4.4 Rechnergestützte Auswertung der Rohstoff-Einflüsse

Der Einfluss der verschiedenen Rohstoffe auf die untersuchten Eigenschaften (Zielgrößen) wird mithilfe eines Diagramms veranschaulicht, das die Koeffizienten des Modells für jede Zielgröße darstellt. Wenn das Konfidenzintervall die Null-Linie nicht überschreitet, ist der Einfluss dieses Rohstoffs signifikant. Das Konfidenzintervall gibt an, dass der Wert des Koeffizienten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im angegebenen Intervall liegt.

Abb. 4.12 zeigt die Koeffizienten mit ihren Konfidenzintervallen für die Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf“ und „ADK“ des emaillierten Edelstahls E1. Die

Diagramme für die entsprechenden Eigenschaften der emaillierten Edelstähle E2 und E3 sehen identisch aus und sind im Anhang Abb. A 13 und Abb. A 17 aufgeführt. Aus diesen Diagrammen kann abgelesen werden, dass eine Erhöhung des Quarzgehaltes um 1 % den Email-Abtrag durch chemische Korrosion um $0,61 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ senkt und eine Erhöhung des Soda-Gehaltes um 1 % den Abtrag um $0,99 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ erhöht. Der Einfluss der Rohstoffe Borax und Lithiumcarbonat kann als bedingt signifikant angesehen werden, da das jeweilige Konfidenzintervall die Null-Linie nur minimal überschreitet. Tendenziell wird der Abtrag durch chemische Korrosion durch eine Erhöhung des Borax-Gehaltes gesenkt und durch eine Erhöhung des Lithiumcarbonat-Gehaltes erhöht. Die übrigen Rohstoff-Einflüsse sind nicht signifikant. Beim Ausdehnungskoeffizienten führt eine Erhöhung der Rohstoffe um jeweils 1 % zu einer Senkung des ADK um $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ durch Quarz, zu einer Erhöhung des ADK um $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ durch Soda und um $0,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ durch Lithiumcarbonat. Der Einfluss von Borax, Bariumcarbonat und der Wechselwirkung von Soda*Lithiumcarbonat stellt sich als nicht signifikant heraus.

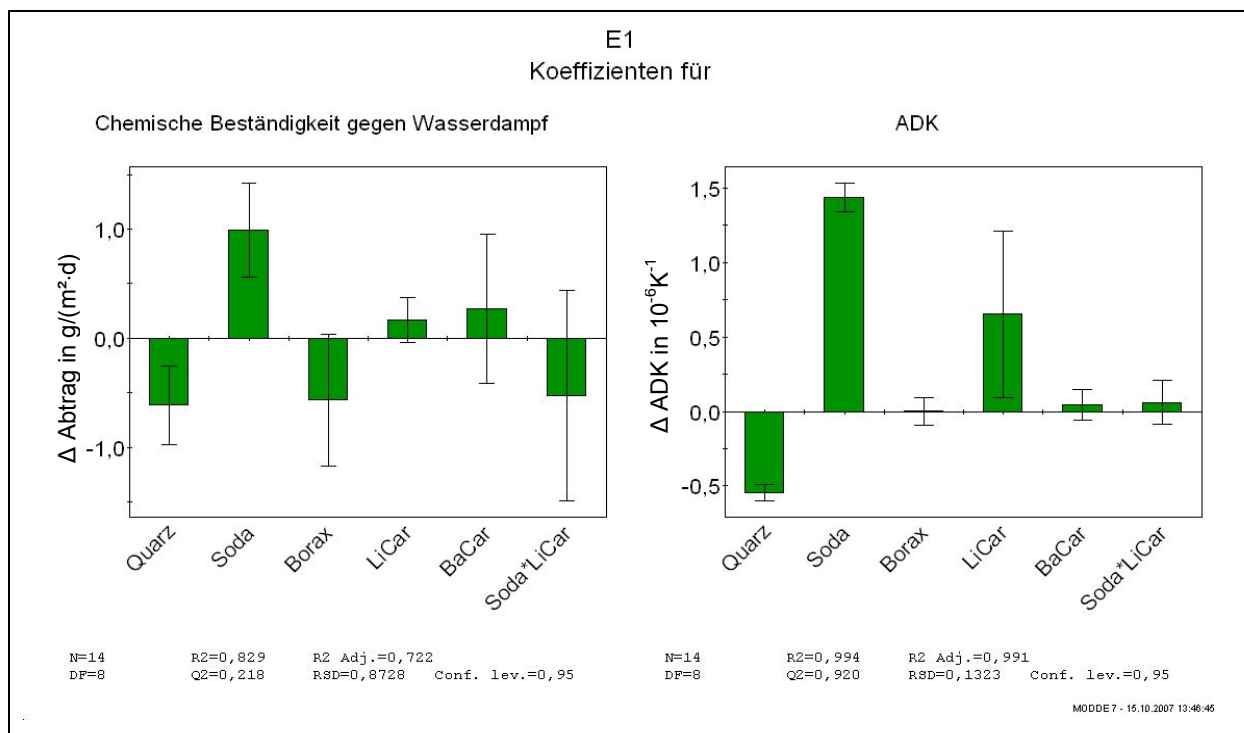


Abb. 4.12: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf“ und „ADK“ für das Substrat E1

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Diagramme der übrigen Eigenschaften sind im Anhang Abb. A 10 – A 20 aufgeführt. Außerdem sind die signifikanten Einflüsse der einzelnen Rohstoffe auf die verschiedenen Fritte- und Email- Eigenschaften in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4: Einfluss der verschiedenen Rohstoffe auf die untersuchten Fritte- und Email-Eigenschaften

Eigenschaft	Wirkung	Wert \pm Konfidenzintervall
Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf	Quarz senkt Abtrag	$-0,61 \pm 0,36$
	Soda erhöht Abtrag	$0,99 \pm 0,43$
Chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser	Quarz senkt Abtrag	$-0,28 \pm 0,18$
	Soda erhöht Abtrag	$0,33 \pm 0,17$
Ablauflänge	Quarz verringert Länge	$-0,14 \pm 0,03$
	Soda erhöht Länge	$0,21 \pm 0,05$
	Borax erhöht Länge	$0,11 \pm 0,05$
	Lithiumcarbonat erhöht Länge	$0,17 \pm 0,16$
ADK	Quarz senkt ADK	$-0,55 \pm 0,05$
	Soda erhöht ADK	$1,44 \pm 0,10$
	Lithiumcarbonat erhöht ADK	$0,65 \pm 0,56$
Transformationstemperatur T_g	Quarz erhöht T_g	$7,28 \pm 1,72$
	Soda senkt T_g	$-18,17 \pm 3,03$
	Borax erhöht T_g	$6,43 \pm 2,86$
	Lithiumcarbonat senkt T_g	$-25,59 \pm 13,14$
Dilatometr. Erweichungstemperatur T_{Erw}	Quarz erhöht T_{Erw}	$8,56 \pm 3,09$
	Soda erniedrigt T_{Erw}	$-24,85 \pm 6,01$

Die Auswertung der Ergebnisse nach dem statistischen Versuchsplan zeigt folgende Einflüsse durch Erhöhung des jeweiligen Rohstoff-Gehaltes:

- Quarz senkt den Email-Abtrag durch chemische Korrosion, verringert die Ablauflänge, senkt den ADK und erhöht T_g und T_{Erw}

- Soda erhöht den Email-Abtrag, die Ablaumlänge sowie den ADK und senkt T_g und T_{Erw}
- Borax erhöht die Ablaumlänge und T_g
- Lithiumcarbonat erhöht die Ablaumlänge sowie den ADK und senkt T_g .

Abb. 4.13 veranschaulicht den Einfluss des zunehmenden Quarz-Gehaltes auf ADK, T_g und Glanz. Hier ist erkennbar, dass die Veränderung des ADK wesentlich genauer als die Veränderung des Glanzes bestimmt werden kann. Zur Berechnung dieser Werte wurde die Referenz-Zusammensetzung (Tab. 4.5) verwendet, bei der jeder Faktor auf seiner mittleren Stufe eingestellt war.

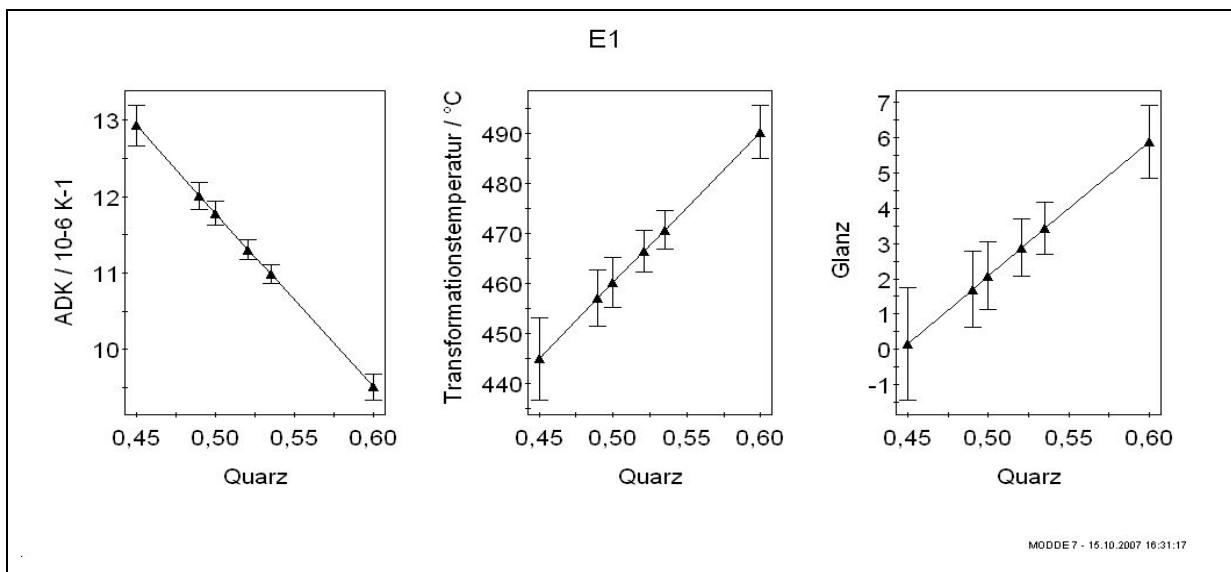


Abb. 4.13: Einfluss des Quarz-Anteils im Email auf ADK, T_g und Glanz

Tab. 4.5: Zusammensetzung der Referenz-Fritte

Quarz	Soda	Borax	Li-Carbonat	Ba-Carbonat	Rest
52,1 %	19,5 %	17,1 %	2,4 %	0,9 %	8,0 %

In Tab. 4.6 sind die signifikanten Rohstoff-Einflüsse auf die Edelstahl/Email-Verbund-Eigenschaften (Oberflächenqualität und Glanz) zusammengestellt. Die Richtung des Einflusses, d. h. Erhöhung oder Erniedrigung des Eigenschaftswertes, ist bei den Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Substraten dieselbe. Nur die Stärke des Einflusses ist unterschiedlich, was darauf zurückgeführt wird, dass die Ermittlung dieser Eigenschaftswerte subjektiv mittels eines selbst erstellten halbquantitativen Maßstabes erfolgt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.6: Einfluss der verschiedenen Rohstoffe auf die Eigenschaften Oberflächenstruktur und Glanz des Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Substraten

Eigenschaft	Substrat	Wirkung	Wert \pm Konfidenzintervall
Oberflächenstruktur	E1	keine Aussagen möglich, da die Konfidenzintervalle für alle Faktoren die Null-Linie überschreiten	
Glanz	E1	Quarz erhöht Glanz	$0,89 \pm 0,33$
		Soda erniedrigt Glanz	$-1,27 \pm 0,63$
		Borax erniedrigt Glanz	$-1,05 \pm 0,55$
Oberflächenstruktur	E2	Quarz erhöht Welligkeit	$0,59 \pm 0,20$
		Soda erhöht Griesigkeit	$-1,58 \pm 0,42$
		Borax erhöht Griesigkeit	$-0,49 \pm 0,33$
Glanz	E2	Quarz erhöht Glanz	$0,99 \pm 0,44$
		Soda erniedrigt Glanz	$-1,59 \pm 0,89$
		Borax erniedrigt Glanz	$-1,05 \pm 0,74$
Oberflächenstruktur	E3	Quarz erhöht Welligkeit	$0,91 \pm 0,24$
		Soda erhöht Griesigkeit	$-1,91 \pm 0,43$
		Borax erhöht Griesigkeit	$-0,43 \pm 0,40$
Glanz	E3	Quarz erhöht Glanz	$1,23 \pm 0,22$
		Soda erniedrigt Glanz	$-2,12 \pm 0,45$
		Borax erniedrigt Glanz	$-1,24 \pm 0,37$
		Bariumcarbonat erniedrigt Glanz	$-0,70 \pm 0,42$

Folgende Einflüsse können aus Tab. 4.6 erkannt werden:

- Quarz erhöht die Welligkeit und den Glanz
- Soda und Borax erhöhen die Griesigkeit und erniedrigen den Glanz
- Bariumcarbonat erniedrigt den Glanz.

4.5 Vergleich der Rohstoff-Einflüsse aus den Ergebnissen nach der statistischen Versuchsplanung mit der Literatur

Nach der Auswertung der Ergebnisse nach dem statistischen Versuchsplan konnten signifikante Einflüsse von Email-Rohstoffen auf die untersuchten Eigenschaften der Fritte, des Emails und des Edelstahl/Email-Verbundes festgestellt werden. Die Verwendung von unterschiedlichen Edelstahl-Sorten als Metallsubstrat führte nur bei Eigenschaften des Edelstahl/Email-Verbundes zu unterschiedlichen Stärken der Einflüsse. Die bei den verschiedenen Edelstahl-Substraten abweichende Stärke der Rohstoff-Einflüsse auf die Email-Eigenschaften Oberflächenqualität und Glanz könnte auf die subjektive Erstellung einer Skala zur Charakterisierung dieser Eigenschaftswerte zurückgeführt werden.

Einen signifikanten Einfluss auf die Fritte-Eigenschaften Ablauflänge, ADK, T_g und T_{Erw} hatten die Rohstoffe Quarz, Soda, Borax und Lithiumcarbonat. Die Ablauflänge korreliert mit der Viskosität eines Emails im geschmolzenen Zustand. Eine hohe Ablauflänge bedeutet eine niedrige Viskosität und umgekehrt. Durch die Zugabe von Quarz wird die Viskosität erhöht [Petz92], d. h., dass sich die Ablauflänge verringert. Das wurde so auch bei der Auswertung der Versuchsreihen festgestellt (siehe Tab. 4.4). Auch die Verringerung der Email-Viskosität durch die Zugabe von Soda, Borax oder Lithiumcarbonat [Petz92], d. h. eine Erhöhung der Ablauflänge, wurde durch die Versuche bestätigt.

Laut Literatur ([Petz92], [Scho88]) wird der ADK von Emails und Gläsern durch die Zugabe von SiO_2 gesenkt und durch die Zugabe von Alkalien erhöht. Dabei hat Na_2O einen höheren Einfluss auf den ADK als Li_2O . Die Auswertung der Versuchspläne zeigt genau diese Einflüsse. Die Wirkung von Soda wird als etwa doppelt so groß berechnet wie die von Lithiumcarbonat.

Die dilatometrischen Temperaturdaten werden nach Literaturangaben so beeinflusst, dass eine Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes T_g und T_{Erw} erhöht und die Zugabe von Alkalien oder B_2O_3 diese senkt. Die in der Literatur angegebene Wirkung von Quarz und den Alkalien wurde durch die Auswertung bestätigt. Allerdings zeigte sich bei Zugabe von Borax eine Erhöhung von T_g , die sich nicht erklären ließ. Die Ursache kann nicht die Borsäureanomalie sein, weil im Dreistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ die in dieser Arbeit untersuchten chemischen Zusammensetzungen nicht in der Nähe der Anomaliegeraden liegen (siehe Abb. 4.14). Um die Zusammensetzungen in dieses Dreistoffsystem eintragen zu können, wurden allerdings nur die Oxide SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O und Li_2O berücksichtigt.

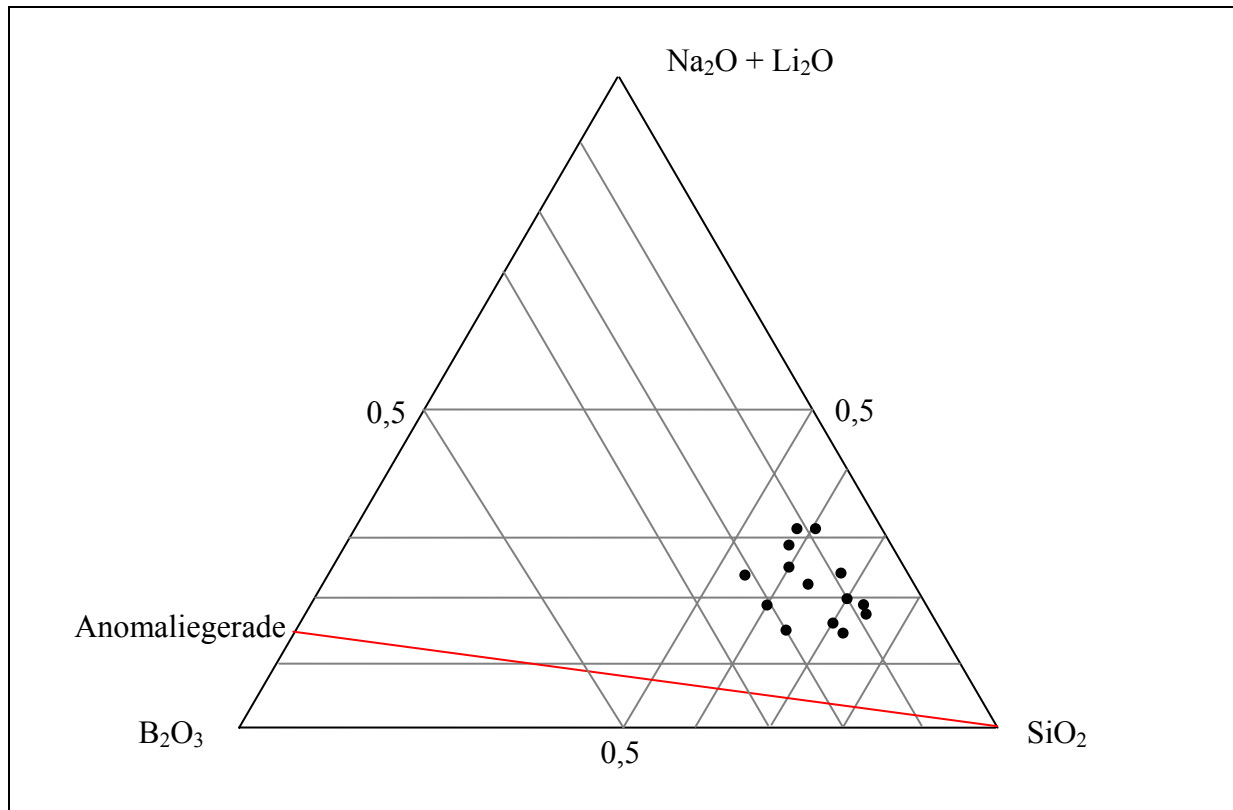


Abb. 4.14: Einordnung der eigenen Versuchsreihen (schwarze Punkte) in das Dreistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$

Auf die Email-Eigenschaften der chemischen Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochendes Wasser haben nach der Auswertung der Ergebnisse nur die Rohstoffe Quarz und Soda einen signifikanten Einfluss. Dieser bestätigt die in der Literatur angegebenen Wirkungen, dass die Zugabe von SiO_2 die chemische Beständigkeit erhöht und die Zugabe von Na_2O diese erniedrigt (siehe Kap. 2.4.1).

Der Einfluss der Rohstoffe auf den Glanz verhält sich entgegengesetzt zu den in der Literatur beschriebenen Wirkungen. Laut Literaturangaben wird der Glanz durch die Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes erniedrigt und durch die Erhöhung des Na_2O - oder B_2O_3 -Gehaltes erhöht. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt einen gegenteiligen Effekt (siehe Tab. 4.6). Dieser Widerspruch könnte damit erklärt werden, dass die Bestimmung des Glanzes in dieser Arbeit subjektiv erfolgte und dadurch erschwert wurde, dass die Proben zum Teil keine glatte Oberfläche besaßen.

4.6 Bestätigungsversuche

Um die Anwendbarkeit des erstellten Modells zu überprüfen, können mehrere Methoden angewendet werden (siehe Kap. 2.5.6). Die Ergebnisse der Überprüfung mittels Kreuzvalidierung können aus Abb. 4.9, Abb. 4.10 und Abb. 4.11 abgelesen werden. Ein Q^2 -Wert von $> 0,6$ gibt eine gute Vorhersagbarkeit an. Für den emaillierten Edelstahl E1 lassen sich also die Eigenschaften Ablauflänge, ADK, T_g , T_{Erw} und Glanz sicher vorhersagen ($Q^2 > 0,6$), die Eigenschaften der chemischen Beständigkeit ($Q^2 \approx 0,3-0,35$) und der Oberflächenqualität ($Q^2 \approx 0,1$) dagegen nicht. Für die Emaillierung mit dem Edelstahl E2 als Substrat können alle Eigenschaften außer der chemischen Beständigkeit ($Q^2 \approx 0,3-0,35$) sicher vorhergesagt werden. Für den emaillierten Edelstahl E3 gilt dasselbe, nur dass die Vorhersage der Oberflächenqualität etwas unsicherer ist ($Q^2 \approx 0,5$).

Um direkt zu überprüfen, wie gut die Eigenschaften bei einer vorgegebenen Zusammensetzung der Fritte vorhergesagt werden können, wurden zwei Versuchreihen durchgeführt (Zusammensetzung siehe Tab. 4.7).

Tab. 4.7: Vorgegebene Zusammensetzung der Bestätigungsversuche

Versuchsnummer	Quarz	Soda	Borax	Li-Carbonat	Ba-Carbonat	Rest
B1	0,45	0,21	0,23	0,03	0,00	0,08
B2	0,53	0,25	0,11	0,01	0,02	0,08

Mithilfe des Modells und der Software MODDE 7 wurden die Eigenschaften mit Ober- und Untergrenze vorhergesagt (Tab. 4.8, Zeilen V). Dann sind die Proben hergestellt und die verschiedenen Eigenschaften gemessen bzw. ermittelt worden. Die gemessenen Werte sind in Tab. 4.8 in den Zeilen M aufgeführt. Werte, die innerhalb der vorhergesagten Toleranzgrenzen liegen, sind grün unterlegt; Werte, die außerhalb liegen, rot. Es ist erkennbar, dass nur zwei Werte nicht im vorhergesagten Bereich liegen. Sowohl bei der chemischen Beständigkeit als auch bei der Oberflächenqualität war die Vorhersagegenauigkeit durch die niedrigen Q^2 -Werte schlecht. Dies kann zu den Unterschieden zwischen den vorhergesagten und den gemessenen Werten geführt haben. Eine sehr gute Vorhersagegenauigkeit wurde vor allem bei den Messungen mit dem Dilatometer (ADK, T_g und T_{Erw}) erreicht. Das bedeutet, dass der ADK der Email-Fritte für eine vorgegebene Zusammensetzung sehr gut mithilfe des Modells errechnet werden kann. Um auch die chemische Beständigkeit und die Oberflächenqualität sicher mithilfe des Modells bestimmen zu können, müsste der Versuchsplan noch mit weiteren Versuchen ergänzt werden, die das Modell dann sicherer und stabiler machen. Außerdem

4 Ergebnisse und Diskussion

sollte die Messung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch weitere Überarbeitungen der Norm [Norm04] verbessert und dadurch die Reproduzierbarkeit dieser Messungen erhöht werden.

Tab. 4.8: Vorhergesagte Werte (V) mit Ober- und Untergrenze und gemessene bzw. bestimmte Werte (M) der Bestätigungsversuche

Vers.-Nr.		Chem.Best. D	Lower	Upper	Chem.Best. W	Lower	Upper	Ablauf	Lower	Upper	ADK	Lower	Upper
B1	V	0,385	-0,969	1,739	0,342	-0,348	1,033	1,380	1,251	1,508	12,47	12,26	12,67
	M	1,905			0,525			1,500			12,31		
B2	V	1,789	0,497	3,080	0,541	-0,117	1,200	0,939	0,816	1,061	12,09	11,90	12,29
	M	0,535			0,380			0,932			12,16		
Vers.-Nr.		T _g	Lower	Upper	T _{Erw}	Lower	Upper	Oberfläche E1	Lower	Upper	Glanz E1	Lower	Upper
B1	V	453	446	459	493	482	505	1,4	-0,5	3,3	0,4	-0,8	1,7
	M	453			498			0			1		
B2	V	461	455	467	513	502	524	0,2	-1,7	2,0	3,5	2,3	4,7
	M	461			516			1			4		
Vers.-Nr.		Oberfläche E2	Lower	Upper	Glanz E2	Lower	Upper	Oberfläche E3	Lower	Upper	Glanz E3	Lower	Upper
B1	V	-0,6	-1,3	0,1	0,9	-0,8	2,5	0,4	-0,5	1,3	0,6	-0,2	1,5
	M	1			2			0			1		
B2	V	1,2	0,5	1,9	3,1	1,5	4,7	2,4	1,5	3,2	4,1	3,3	4,9
	M	1			4			3			4		

4.7 Farbgebungsmöglichkeiten bei Edelstahl-Emails

Um die hier verwendeten Edelstahl-Direkt-Emails in verschiedenen Farben herstellen zu können, war es notwendig, alle färbenden Oxide aus dem Versatz herauszulassen. Das bedeutet, dass die Fritte kein CoO , CuO und MnO_2 enthalten durfte. Ohne diese Haftoxide, vor allem CoO und CuO , konnten Probleme bei der Haftung des Emails auf dem Edelstahl auftreten. In diesem Fall hätte es andere, aber aufwendigere Möglichkeiten gegeben, um farbige Emails mit einer ausreichenden Haftung auf dem Edelstahl herzustellen. Eine Möglichkeit wäre die Zugabe von farblosen Haftoxiden, wie Wolfram- oder Molybdänoxid (WO_3 oder MoO_3), gewesen. Dabei hätte allerdings beachtet werden müssen, dass diese Haftoxide nicht reduziert werden dürfen, da diese Oxide in den niedrigeren Oxidationsstufen dunkle Farben besitzen. Weitere Möglichkeiten, um eine ausreichende Haftung des Emails auf dem Edelstahl zu gewährleisten, wäre eine Voroxidation der Bleche (hierbei bildet sich aber eine dunkle Haftschrift) oder die Verwendung eines Zweischicht-Emails gewesen. Dabei enthält das dunkle Grundemail die für die Haftung notwendigen Haftoxide und das Deckemail die Farboxide. Durch die Anwendung eines Ni-Dips konnte von verschiedenen Autoren kein Nutzen auf die Haftung des Emails auf Edelstählen festgestellt werden (siehe Kap. 2.2). Aber zur Abdeckung der Oxidschicht könnte der Ni-Dip angewendet werden.

Als farblose Fritte wurde diejenige aus dem Versuchsplan ausgewählt, die auf allen drei Edelstählen eine glatte Oberfläche ergeben hatte. Die dem Mühlenversatz zugegebenen Farbkörper waren ein Cobalt-Spinell-Farbkörper (blau), ein Chrom-Rutil-Farbkörper (gelb) und ein Zirkon-Eisen-Rosa-Farbkörper (pink-rosa) (vgl. [Hell03], [Maa01]). Der Schlicker wurde mit unterschiedlichen Farbkörpergehalten eingefärbt (2% und 5%), um deren Einfluss auf die Färbung des Emails beurteilen zu können.

Tab. 4.9 beschreibt die Farbe und die Oberflächenqualität der emaillierten Edelstahl-Bleche. Es ist zu erkennen, dass die verschiedenen Farbkörper eine unterschiedliche Deckkraft erzielten und dass die Oberflächenqualität vor allem von der verwendeten Edelstahl-Sorte abhing. Auf der Edelstahl-Sorte E1 wurde immer eine raue und sehr blasige Email-Oberfläche beobachtet. Dagegen war die Oberflächenqualität des Emails auf der Edelstahl-Sorte E3 generell besser. Die Farbintensität nahm bei einer höheren Farbkörperzugabe zu und der Farbton ließ sich durch verschiedene Farbkörperkonzentrationen variieren. Bei geringen Chrom-Rutil-Farbkörper-Gehalten bildeten sich durch die dunkle Haftschrift Mischfarben, die die Haftschrift nur unvollständig abdeckten. Die Farbtöne und –intensitäten des Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Substraten sind in Abb. 4.15 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.9: Farbe und Oberflächenqualität

Farbkörper		E1	E2	E3
2 % Co-Spinell	Farbe	deckendes, milchiges Dunkelblau	deckendes, milchiges Dunkelblau	deckendes, milchiges Dunkelblau
	Oberfläche	rau, sehr blasig	glatt, viele Nadelstiche	glatt, viele Nadelstiche
2 % Cr-Rutil	Farbe	durchscheinendes Gelb-Grau	durchscheinendes Gelb-Grau	durchscheinendes Gelb-Grau
	Oberfläche	rau, sehr blasig	etwas rau, blasig, viele Nadelstiche	etwas rau, blasig, Nadelstiche
2 % Zr-Fe-Rosa	Farbe	deckende Lachsfarbe	leicht durchscheinende, bräunliche Lachsfarbe	leicht durchscheinende, bräunliche Lachsfarbe
	Oberfläche	rau, sehr blasig	etwas rau, blasig, viele Nadelstiche	glatt, sehr viele Nadelstiche
5 % Co-Spinell	Farbe	deckendes Dunkelblau	deckendes Dunkelblau	deckendes Dunkelblau
	Oberfläche	rau, sehr blasig	etwas rau, blasig, viele Nadelstiche	etwas rau, leicht blasig, sehr viele Nadelstiche
5 % Cr-Rutil	Farbe	deckendes Gold	deckendes Gold	deckendes Gold
	Oberfläche	rau, sehr blasig	rau, blasig, Nadelstiche	etwas rau, blasig, Nadelstiche
5 % Zr-Fe-Rosa	Farbe	deckendes Rot-Braun	deckendes Rot-Braun	deckendes Rot-Braun
	Oberfläche	rau, sehr blasig	etwas rau, leicht blasig, Nadelstiche	glatt, viele Nadelstiche

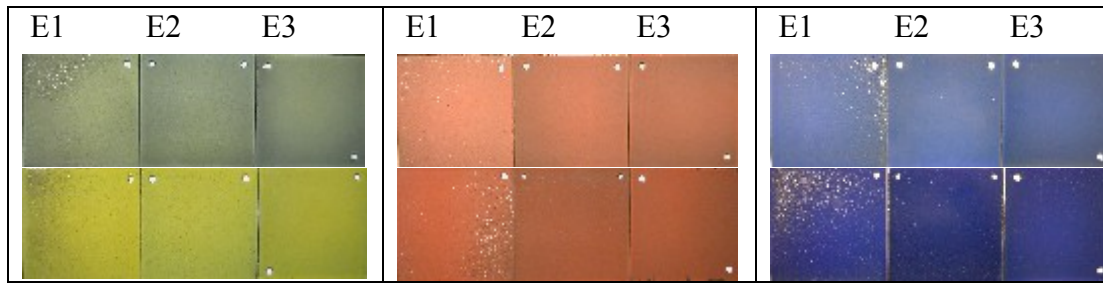


Abb. 4.15: Farbtöne und –intensitäten des Emails auf den verschiedenen Edelstahl-Substraten (obere Reihe: 2 % Farbkörper; untere Reihe: 5 % Farbkörper)

Die Wirkung der hier verwendeten Farbkörper wurde in [Maa01] und [Hell03] untersucht. Der Chrom-Rutil-Farbkörper reagiert mit der umgebenden Schmelze und bildet eine gelbe Reaktionsschicht auf der Oberfläche. Je mehr Farbkörper der Schlicker enthält, desto mehr Gesamtfläche der Reaktionsschicht entsteht und desto intensiver wird das Gelb. Der Cobalt-Spinell-Farbkörper löst sich partiell im Email auf. Die Farbe kommt hier durch Ionenfärbung zustande, d. h., dass die Co^{2+} -Ionen einen blauen Diffusionshof um das Farbkörper-Korn bilden. Die Farbwerte ändern sich nur mit zunehmendem Farbkörperanteil, aber nicht mit zunehmender Einbrenntemperatur oder –zeit. Die Farbwirkung des Zirkon-Eisen-Rosa-Farbkörpers beruht auf der Eigenfarbe des Farbkörpers, die durch den Einschluss von Fe_2O_3 im ZrSiO_4 -Kristallgitter und zwischen den Kristalliten zurückzuführen ist. Auch hier führt ein höherer Farbkörper-Gehalt zu einer höheren Farbintensität.

Die meisten Bleche zeigten ein unterschiedlich stark blasenhaltiges Email mit Nadelstichen. Ursache der höheren Blasigkeit dieser Emails gegenüber den haftoxidhaltigen Emails könnten die zusätzlichen Pigmentkörner sein. Denn im Gegensatz zu den haftoxidhaltigen Emails, bei denen die Haftoxide zur Schmelze zugegeben werden und sich dann zum großen Teil auflösen, werden die Farbkörper erst bei der Schlickerherstellung hinzugefügt. Die Pigmente lösen sich beim Einbrand des Emails nur zum Teil auf und bilden Zentren, an denen sich aufsteigende Blasen anlagern können. Durch die eventuell erst spät stattfindende Entgasung können Nadelstiche entstehen. Damit die Emails gut entgasen können, sind eine niedrige Viskosität und Oberflächenspannung notwendig. Daher müssten die hier verwendeten farbkörperhaltigen Emails bei einer höheren Temperatur eingebrannt werden als die haftoxidhaltigen Emails. Dazu sind weitere Versuche notwendig, in denen zum einen die optimale Schlickerzusammensetzung (Quarz- und Tonzugabe, Verflüssigeranteil) und zum anderen die optimalen Brennbedingungen (Brenntemperatur und Einbrennzeit) untersucht werden müssten. Außerdem sollten zusätzliche Untersuchungen zur Deckfähigkeit der eingefärbten Emails durch den Einfluss der Farbkörper-Konzentration durchgeführt werden.

Mit den Versuchen zur Farbgebung wurde aber gezeigt, dass zum einen eine Haftung der Emails auf dem Edelstahl auch ohne Haftoxide im Email und ohne Voroxidation der Bleche erreichbar ist, wenn diese durch Strahlen vorbehandelt wurden, und zum anderen eine vielfältige Farbgebung von Direktemails für Edelstähle prinzipiell möglich ist.

4.8 Schlussfolgerungen zur Anwendbarkeit der Ergebnisse in der Praxis

Nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen zur Emaillierbarkeit von Edelstahl ist es möglich, jeden der hier verwendeten Edelstähle zu emaillieren. Durch das Strahlen der Edelstahl-Bleche war die Haftung zwischen Edelstahl und Email bei jedem Versuch gegeben. Für jede Edelstahl-Sorte wurde ein geeignetes Email gefunden, das sowohl eine glatte Oberfläche ergibt als auch eine gute chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf besitzt. Für die vorgegebene Einbrenntemperatur von 820 °C haben sich für das in dieser Arbeit untersuchte Email-System (entspricht den Zusammensetzungen, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffen möglich sind) ein Quarz-Gehalt von ca. 45 %, ein Soda-Gehalt von ca. 20 % und ein Borax-Gehalt von ca. 25 % als günstig erwiesen.

Höhere Quarz-Gehalte im Email führen zu einer Verbesserung der chemischen Beständigkeit, aber auch zu einem niedrigeren ADK und einer schlechteren Oberflächenqualität. Durch den niedrigen ADK kann es aufgrund des großen ADK-Unterschieds zwischen der Fritte und dem Edelstahl E3 zu Spannungen in der Emailschiicht kommen. Bei der Emaillierung dieses Edelstahls ist die Verbesserung der chemischen Beständigkeit durch die Erhöhung des Quarz-Gehaltes in der Fritte also durch den ADK begrenzt. Die schlechtere Oberflächenqualität kann durch eine höhere Einbrenntemperatur dieser Emails (mit einem Quarz-Gehalt von 60 %) verbessert werden, weil dadurch die Viskosität der Emailschielze herabgesetzt wird und die im Biskuit-Zustand gerissene Emailschiicht wieder zusammenlaufen kann.

Bei der Auswahl eines Emails für den Edelstahl E1 muss darauf geachtet werden, dass der ADK der Fritte nicht größer als $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist. Denn in diesem Fall entstehen nach dem Einbrand des Emails während des Abkühlens Zugspannungen in der Emailschiicht, die zu Haarrissen und damit zu einer Vorschädigung des Emails führen können. Deswegen darf der Soda-Gehalt im hier untersuchten System nicht über 30 % liegen.

Der Edelstahl E2 ließ sich am einfachsten emaillieren. Die Emails besaßen bei den meisten Versuchen eine glatte Oberfläche. Auch der ADK der Fritte war in allen Fällen unkritisch, da

der ADK des Edelstahls immer höher lag als der der Fritte, aber nicht so hoch, wie der des Edelstahls E3.

Mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen ist es also möglich, für die drei hier verwendeten Edelstähle gezielt ein jeweils geeignetes Email auszuwählen. Für die Vorhersage von Eigenschaftswerten aus einer vorgegebenen Zusammensetzung oder der Berechnung der Zusammensetzung für gewünschte Eigenschaften ist allerdings die Kenntnis und konsequente Anwendung des zugrunde liegenden Versuchsplans und des dazugehörigen Modells notwendig.

5 Schlussbetrachtung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Emaillierungen für Edelstähle entwickelt. Dazu wurden die Ausdehnungskoeffizienten von Emails an die der Edelstähle angepasst, indem die chemische Zusammensetzung der Emails gezielt variiert und die Einflüsse der Rohstoffe auf den ADK und andere Eigenschaften des Emails bzw. des Edelstahl/Email-Verbundes untersucht wurden. Ein Nebenziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Farbgebungsmöglichkeiten solcher Emails.

Als Metallsubstrate wurden drei verschiedene Edelstähle mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten verwendet: ein Cr-Stahl mit einem $ADK_{20-375^{\circ}\text{C}}$ von $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ein Duplex-Stahl mit einem $ADK_{20-375^{\circ}\text{C}}$ von $15,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ein Cr/Ni-Stahl mit einem $ADK_{20-375^{\circ}\text{C}}$ von $19,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Vorbehandlung der Edelstahl-Bleche erfolgte durch Entfetten, Beizen mit Salzsäure oder Strahlen mit Korund. Das beste Vorbehandlungsverfahren zur Gewährleistung einer ausreichenden Haftung zwischen Email und Edelstahl war das Strahlen mit Korund, das zur Vorbehandlung der Edelstahl-Bleche für alle weiteren Versuche eingesetzt wurde. Zur Herstellung der emaillierten Bleche wurde aus den selbst erschmolzenen Fritten mit Wasser und Mühlenzusätzen ein Schlicker hergestellt, der dann mittels Spritzpistole auf die gestrahlten Edelstahl-Bleche aufgetragen wurde. Der Einbrand der Emails fand 4,5 min bei 820°C statt. Die chemischen Zusammensetzungen der Fritten wurden mittels eines statistischen Versuchsplans vorgegeben. Dieser war mithilfe der Software MODDE 7 erstellt worden, damit nach der Durchführung des Versuchsplans ein mathematischer Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den untersuchten Eigenschaften des Emails hergestellt werden konnte. Folgende Eigenschaften wurden untersucht: Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochendes Wasser, Ablauflänge, ADK, T_g , T_{Erw} , Oberflächenqualität und Glanz.

Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf die Haftung des Emails auf Edelstahl zeigten, dass das Strahlen der Edelstahl-Bleche mit Korund für eine ausreichende Haftung notwendig ist. Durch die Strukturierung der Edelstahloberfläche und die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Edelstahl und Email wurde die chemische Reaktion des Stahls mit dem Email begünstigt und die mechanische Verzahnung verbessert. Dadurch konnten auch große Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten der Verbundkomponenten Edelstahl und Email ausgeglichen werden. Das Entfetten und Beizen der Edelstahl-Bleche führte dage-

gen nicht zum gewünschten Ziel. Beim Strahlen ist darauf zu achten, dass nur kurz gestrahlt wird (< 1 min bei den verwendeten Blechen $10 \times 10 \text{ cm}^2$), da es sonst zu unerwünschten Fehlern auf der Emailoberfläche kommen kann. Durch das Strahlen der Bleche wurde eine stabile Emaillierung ohne Abplatzungen erreicht. Trotzdem muss eine Anpassung der ADK der Emails an die der Edelstähle vorgenommen werden, da es sonst zu hohen Spannungen in der Emailschiicht kommen kann.

Die Auswertung der Ergebnisse des statistischen Versuchsplans und der Einflüsse der Email-Rohstoffe auf die untersuchten Eigenschaften wurde mithilfe der Software MODDE 7 durchgeführt. Die Überprüfung der Güte des erstellten Modells ergab eine gute Anpassung des Modells an die Daten für fast alle Eigenschaften und eine gute bis sehr gute Vorhersagbarkeit der Eigenschaftswerte, besonders für den ADK, T_g und T_{Erw} . Folgende Einflüsse durch Erhöhung des jeweiligen Rohstoff-Gehaltes zeigte die Auswertung des statistischen Versuchsplans:

- Quarz senkt den Email-Abtrag durch chemische Korrosion, erhöht den Glanz, verringert die Ablauflänge, senkt den ADK und erhöht T_g und T_{Erw}
- Soda erhöht den Email-Abtrag, erniedrigt den Glanz, erhöht die Ablauflänge sowie den ADK und senkt T_g und T_{Erw}
- Borax erniedrigt den Glanz und erhöht die Ablauflänge und T_g
- Lithiumcarbonat erhöht die Ablauflänge sowie den ADK und senkt T_g .

Ein Vergleich dieser Einflüsse mit den in der Literatur beschriebenen zeigte, dass die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen in den meisten Fällen die Literaturaussagen bestätigten. Nur der Einfluss der Rohstoffe auf den Glanz verhielt sich entgegengesetzt zu den in der Literatur angegebenen Wirkungen. Die Literatur besagt, dass der Glanz durch die Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes erniedrigt und durch die Erhöhung des Na_2O - oder B_2O_3 -Gehaltes erhöht wird. Die Auswertung der Ergebnisse nach dem Versuchsplans zeigte einen gegenteiligen Effekt. Dieser Widerspruch wird mit der subjektiven Bestimmung des Glanzes, die durch die z. T. sehr unebenen Proben zusätzlich erschwert wurde, erklärt.

Bei der systematischen Entwicklung von im ADK angepassten Emails für die unterschiedlichen Edelstahl-Substrate ist es in dieser Arbeit gelungen, Emails herzustellen, die einen großen Bereich von ADK-Werten abdecken (ADK-Werte von $9,9 \dots 14,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Dadurch ist es möglich, für jeden der in dieser Arbeit verwendeten Edelstähle ein geeignetes Email auszuwählen, das zum einen im ADK angepasst ist und zum anderen eine gute chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf aufweist.

5 Schlussbetrachtung

Versuche zur Überprüfung der Anwendbarkeit des erstellten Modells zeigten, dass eine sehr gute Vorhersagegenauigkeit für die Messungen mit dem Dilatometer (ADK , T_g und T_{Erw}) erreicht wurde. Auch die Ablauflänge und der Glanz ließen sich gut vorhersagen. Nur bei der chemischen Beständigkeit und der Oberflächenqualität lagen nicht alle Werte im vorhergesagten Bereich, was mit den niedrigen Werten für die Vorhersagegenauigkeit (Q^2) erklärt werden kann.

Neben der Entwicklung von Emailierungen für Edelmstähle sollte in dieser Arbeit auch untersucht werden, inwieweit solche Edelmstahl-Direktemails eingefärbt werden können. Dazu durfte die Fritte keine färbenden Haftoxide (CoO , CuO) oder andere färbende Oxide (MnO_2) enthalten, die die Fritte dunkel gefärbt hätten. Der dann farblosen Fritte wurden ausgewählte Farbkörper (Cobalt-Spinell- (blau), Chrom-Rutil- (gelb) und Zirkon-Eisen-Rosa-Farbkörper) im Mühlenversatz hinzugefügt. Bei einer Farbkörperkonzentration von 5 % erreichten alle Farben eine gute Deckkraft. Die Versuche zeigten, dass eine Haftung der Emails auf dem Edelmstahl auch ohne Haftoxide möglich ist, wenn die Edelmstahl-Bleche durch Strahlen vorbehandelt wurden. Die Oberflächenqualität der Emails auf dem Edelmstahl E1, z. T. aber auch auf den anderen Edelmstählen, war rau und sehr blasig und müsste in weiteren Versuchen durch Optimierung der Schlickerzusammensetzung und der Brennbedingungen verbessert werden.

Weiterführende Untersuchungen könnten zeigen, inwieweit eine nachträgliche Vergütung von Edelmstahlemails mit einer Sol-Gel-Beschichtung aus dem System SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 zu einer Verbesserung der chemischen Beständigkeit führt. Dies würde vor allem bei den Emails einen Nutzen bringen, die eine schlechte chemische Resistenz, aber gute sonstige Eigenschaften (z. B. Oberflächenqualität, angepasster ADK) aufweisen. Für diese Untersuchungen könnte auf Ergebnisse aus der Dissertation von KRZYŻAK [Krz04] zurückgegriffen werden, in der der Einfluss der Vergütung von unterschiedlichen technischen Emails (Substrat: Stahl) durch Sol-Gel-Beschichtung auf die chemische Beständigkeit dieser Emails untersucht wurde.

6 Literaturverzeichnis

- [App73] Appen, A. A.: Grundlagen der Herstellung temperaturbeständiger anorganischer Oberflächenschichten Teil III. Mitt. VDEfa **21** (1973) 35-43
- [Ara89] Arajs, A.; Hennicke, H. W.: Über einige silikاتفreie Phosphatemails. Mitt. VDEfa **37** (1989) 129-133
- [Bec89] Becker, H. (Bearb.): Nichtrostende Stähle: Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung, Normen / Edelstahl-Vereinigung e.V. mit VDEh (Hrsg.). 2., neubearb. Aufl., Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1989, S. 14-19, 22-36, 38-40
- [Bet57] Betzer, H.: Hochtemperaturemails. Silikattechnik **8** (1957) 20-22
- [Bor66] Borom, M. P.; Pask, J. A.: Role of "Adherence Oxides" in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interfaces. J. Amer. Ceram. Soc. **49** (1966) 1-6
- [Cor73] Cornell, J. A.: Experiments with Mixtures: A Review. Technometrics **15** (1973) 437-455
- [Die33] Dietzel, A.: Über die Ursache des Haftens von haftoxydfreiem Grundemail an Eisenblech. Sprechsaal **66** (1933) 647-652
- [Die45] Dietzel, A.: Theorie des Haftens von Email an Eisen. Sprechsaal **78** (1945) 19-20, 34-36
- [Die51] Dietzel, A.: Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen. Glastechn. Ber. **24** (1951) 263-268
- [Die79] Dietzel, A.: Theorie der Haftung von Grundemail an Stahlblech. Mitt. VDEfa **27** (1979) 6-10

- [Die81] Dietzel, A. H.: Emaillierung : Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1981, S. 119-128, 132, 145-150, 239
- [Fab88] Faber, F.: Zur Rolle der Haftoxide bei der praktischen Grundemaillierung. Dissertation, Technische Universität Freiberg, 1988
- [Fab92] Faber, F.: Vergleichende Untersuchungen der klassischen Haftoxide bei der Grundemaillierung. Mitt. VDEfa **40** (1992) 4-9, 14-18
- [Fab96] Faber, F.: Überlegungen und Erfahrungen bei der Spannungsmessung von Emails. Mitt. DEV **44**, 12 (1996) 1-3
- [Gho81] Ghodsi, M.; Gerard, J. L.; Prossnitz, J. P.: Untersuchungen der Grenzflächenphänomene zwischen rostfreiem Stahl und Email. Email – Metall **47** (1981) 55-58
- [Har92] Harf, C.; Meyer, S.; Thomas, C.: Über die Reinigungsfähigkeit von Werkstoffoberflächen in Kontakt mit Lebensmitteln. Mitt. VDEfa **40** (1992) 54-62
- [Held70] Held, U.: Feinbleche für die Direktemaillierung. Silikattechnik **21** (1970) 276-278
- [Hell03] Hellmold, P.; Röddicker, B.; Maauof, H. A.: Farbwirkungen von Buntpigmenten in Emails. Mitt. DEV **51** (2003) 2-8
- [Hell91] Hellmold, P.; Saß, H.: Korrosion von Titanemails durch organische Säuren. Mitt. VDEfa **39** (1991) 132-140
- [Hell98] Hellmold, P.; Hiller, L.; Schröder, A.: Electrochemical and chemical processes at the metal/glass interface during enamelling. Porcelain Enamel Digest (**1998**) 2-6, Edition DEV
- [Hen91] Hennicke, H. W.; Padel, A.: Emaillierungen mit kristallinen Einlagerungen für

- Einsätze bei hohen Temperaturen (Hochtemperaturemails). Mitt. VDEfa **39** (1991) 25-33
- [Hil94] Hiller, L.; Hellmold, P.; Fütting, M.: Zur Emailhaftung auf Sondermetallen. Mitt. VDEfa **42** (1994) 125-133
- [Hil95] Hiller, L.: Haftung von Emails auf Sondermetallen und Legierungen. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1995
- [Jos94] Joseph, W.: Trägerwerkstoffe Aluminium, Kupfer, Edelstahl – Anforderungen an das Substrat, Vorbehandlung, Frittenauswahl, Emaillierung. Mitt. VDEfa **42** (1994) 17-23
- [Kes07] Kessler, W.: Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2007, S. 153-163
- [Kle98] Kleppmann, W.: Taschenbuch Versuchsplanung. Carl Hanser Verlag, München 1998, S. 4f, 7, 17-24, 27, 61-64, 99-101, 163-171, 204f
- [Krz04] Krzyzak, M.: Vergütung von Emailoberflächen durch Sol-Gel-Beschichtung. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2004
- [Kyr74] Kyri, H.: Handbuch für Bayer Email. Bayer Rickmann GmbH, Köln, 1974
- [Maa01] Maauf, H. A.: Wechselwirkungen von Farbkörpern mit emailbildenden Gläsern. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001
- [Moo56] Moore, D. G.; Eubanks, A. G.: Influence of Copper Ions on Adherence of Vitreous Coatings to Stainless Steel. J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956) 357-361
- [Mün95] Münstedt, R.: The use of computers in the development and selection of vitreous enamels. Porcelain Enamel Digest (**1995**) 1-9, Edition VDEfa

- [Norm83] ISO 2733: 1983-12: Emails – Gerät für die Prüfung mit sauren und neutralen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen
- [Norm98] ISO 2744: 1998-03: Emails – Bestimmung der Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Wasserdampf
- [Norm04] DIN EN 14483-2: 2004-09: Emails und Emaillierungen – Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion – Teil 2 Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch kochende Säuren, neutrale Flüssigkeiten und/oder deren Dämpfe
- [Norm05] DIN EN 10088-1: 2004: Nichtrostende Stähle, Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle
- [Nüt90] Nützenadel, P.; Zylla, S.; Nitzsche, A.: Einsatzmöglichkeiten der statistischen Versuchsplanung bei der Fritteentwicklung. Silikattechnik **41** (1990) 262-265
- [Nüt94] Nützenadel, P.: Untersuchungen des Einflusses des Fluorgehaltes auf die Eigenschaften von Emails unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung. Mitt. VDEfa **42** (1994) 101-110
- [Pete91] Petersen, H.: Grundlagen der statistischen Versuchsplanung. Band II. ecomed verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech 1991, S. 191-203
- [Petz55] Petzold, A.; Lange, I.; Betzer, H.: Über die Haftung von Grundemails auf sandgestrahltem Stahlblech. Mitt. VDEfa **3** (1955) 87-94
- [Petz57] Petzold, A.: Einschicht-Weißemails direkt auf Stahl, Teil III.: Fragen der Blechvorbehandlung. Sprechsaal **90** (1957) 152-155
- [Petz60] Petzold, A.: Spezialemails für hohe Temperaturen, Teile I und II. Sprechsaal **93** (1960) 2-6, 252-255

- [Petz92] Petzold, A., Pöschmann, H.: Email und Emailliertechnik. 2. Aufl. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart 1992, S. 34-36, 51-65, 93-99, 256-260, 282, 315
- [Pös78] Pöschmann, H.: Schnellprüfmethode für Email. Mitt. VDEfa **26** (1978) 13-18
- [Pös79a] Pöschmann, H.: Schnellprüfmethode für Email. Sprechsaal **112** (1979) 385-389
- [Pös79b] Pöschmann, H.: Anwendungsmöglichkeit der Schnellprüfmethode für Email. Sprechsaal **112** (1979) 455-462
- [Pös91] Pöschmann, H.: Emailoptimierung durch Spannungsmessung. Mitt. VDEfa **39** (1991) 125-131
- [Pös95] Pöschmann, H.: Spannungsmessung – mehr als eine Alternative. Mitt. VDEfa **43** (1995) 49-54
- [Ret78] Retzlaff, G.; Rust, G.; Waibel, J.: Statistische Versuchsplanung : Planung naturwissenschaftlicher Experimente und ihre Auswertung mit statistischen Methoden. 2. verb. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1978
- [Röd95] Rödicker, B.; Weber, R.: Heterogenisierung als Methode zur Verbesserung von Emailleigenschaften. Mitt. VDEfa **43** (1995) 113-124
- [Sche97] Scheffler, E.: Statistische Versuchsplanung und –auswertung : Eine Einführung für Praktiker. 3. Aufl. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Stuttgart 1997, S. 50-59, 138-141, 185-189
- [Scho88] Scholze, H.: Glas : Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Aufl. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1988, S. 153-162, 172-175, 299f, 318-321
- [Schr98a] Schröder, A.; Hellmold, P.: Zur Emaillierung von Cr-Ni-Stahl mit chemisch beständigen Direktemails. Mitt. DEV **46** (1998) 34-42

- [Schr98b] Schröder, A.: Untersuchungen zur Haftung von chemisch beständigen Einschicht-
emails auf Cr-Ni-Stahl. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Witten-
berg, 1998
- [Sha88] Shainin, D.; Shainin, P.: Better than Taguchi Orthogonal Tables. Quality and
Reliability Engineering International **4** (1988) 143-149
- [Shi99] Shieu, F. S. et al.: Effect of surface pretreatments on the adherence of porcelain
enamel to a type 316L stainless steel. J. Materials Science **34** (1999) 5265-5272
- [Sne71] Snee, R. D.: Design and Analysis of Mixture Experiments. J. Quality Technology
3 (1971) 159-169
- [Spa94] Spang, M. D.; Hennicke, H. W.: Spannungen in Emailsichten – Ein Beitrag zur
Prüfkörperentwicklung für emaillierte Chemieapparate (Mechano-thermische Un-
tersuchungen an Chemieapparateemailierungen). Mitt. VDEfa **42** (1994) 37-46
- [Ste81] Stegmaier, W.: Trägerwerkstoffe / Andere Metalle. Edelstahl und seine Emailier-
barkeit. Mitt. VDEfa **29** (1981) 37-40
- [Sul70] Sullivan, J. D.; Nelson, J. W.: Stainless steel requires special enameling proce-
dures. Proc. Porcelain Enamel Inst. **32** (1970) 150-155
- [Sul71] Sullivan, J. D.; Nelson, J. W.: Stainless steel requires special enameling proce-
dures. Int. Enamel. **21** 4 (1971) 10-11
- [Tag87] Taguchi, G.; Konishi, S.: Taguchi Methods Orthogonal Arrays and Linear
Graphs, Tools for Quality Engineering. ASI Press, 1987

7 Anhang

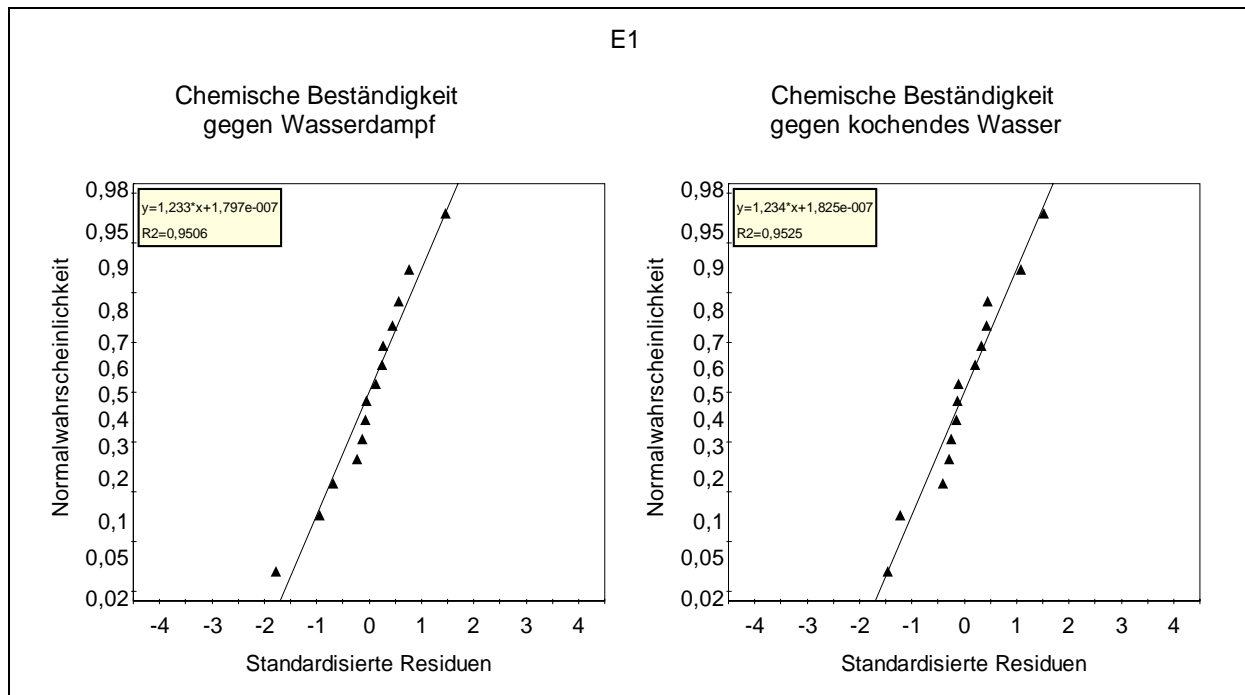


Abb. A 1: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochendes Wasser“ auf dem Edelstahl-Substrat E1

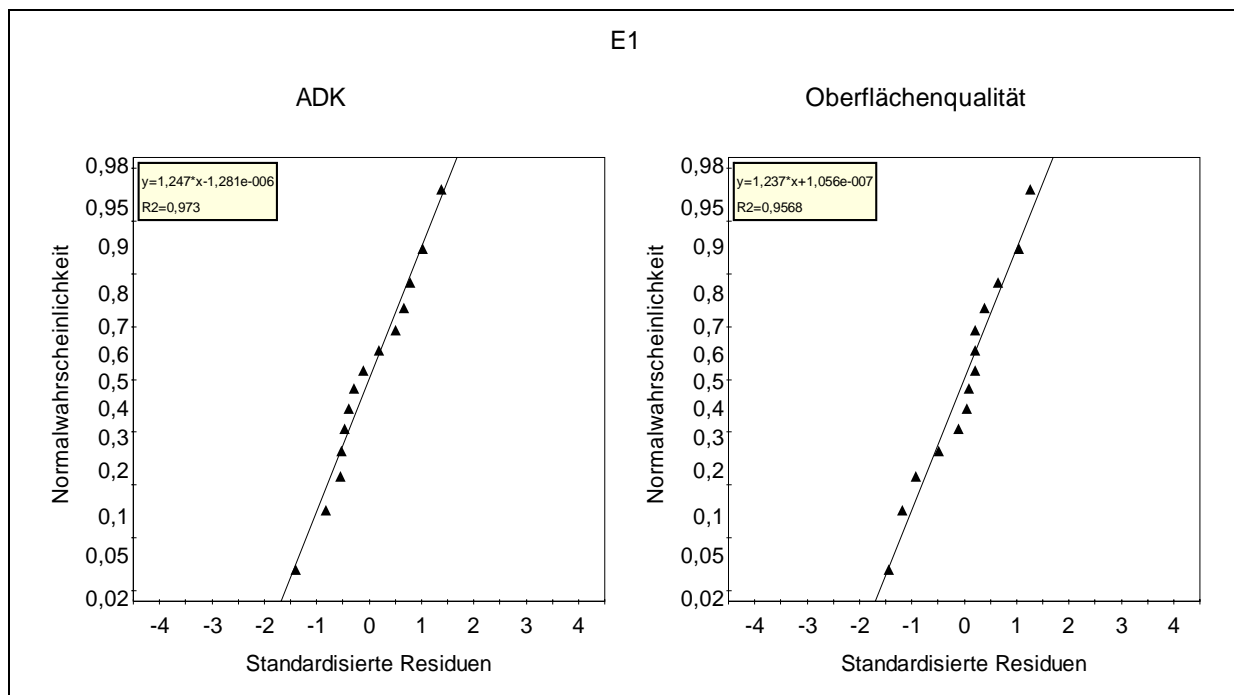


Abb. A 2: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „ADK“ und „Oberflächenqualität“ auf dem Edelstahl-Substrat E1

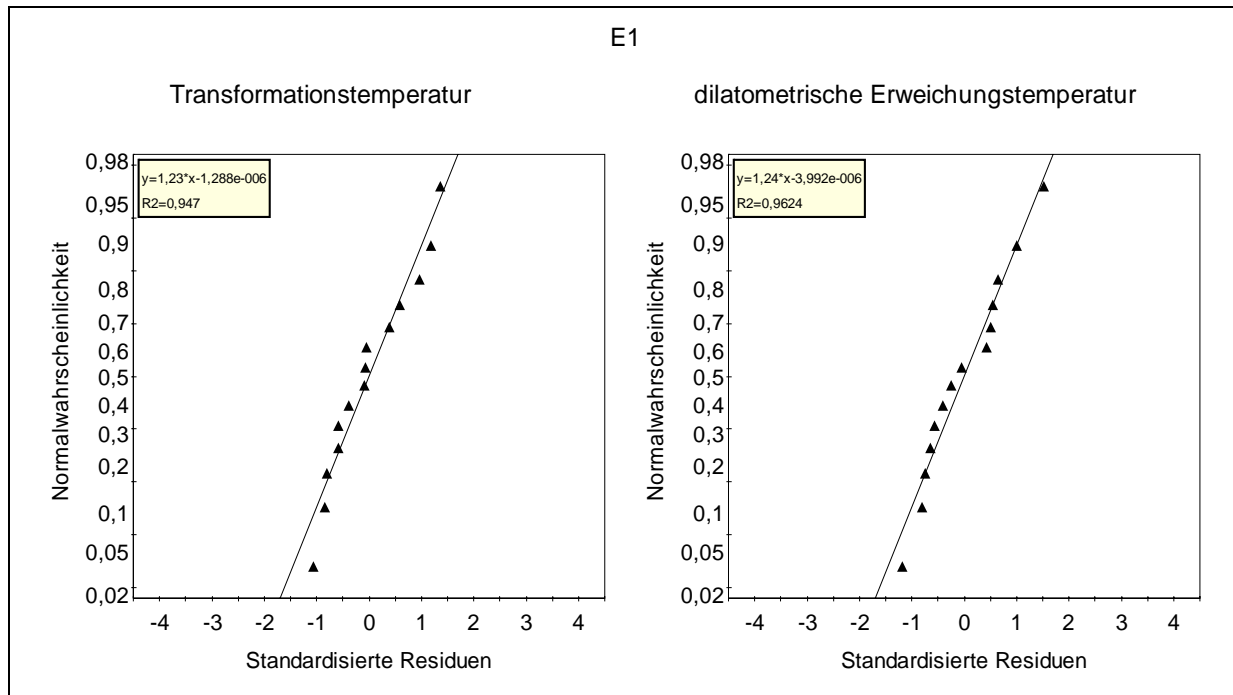


Abb. A 3: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ auf dem Edelstahl-Substrat E1

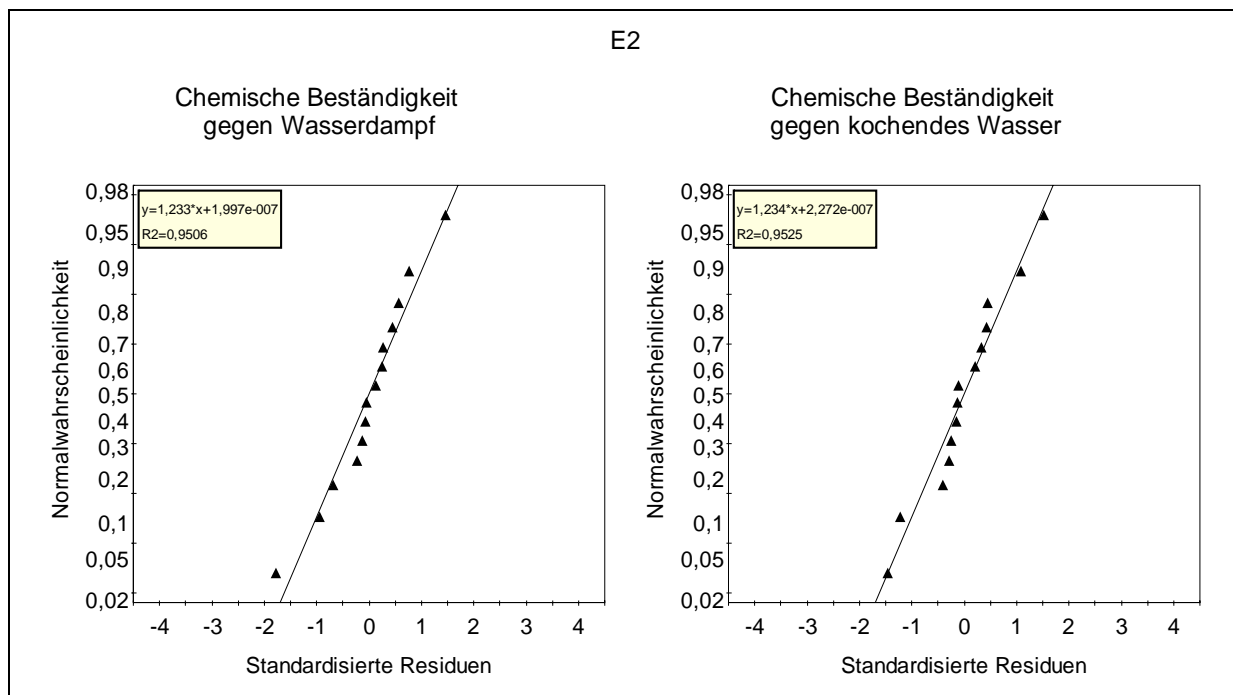


Abb. A 4: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochendes Wasser“ auf dem Edelstahl-Substrat E2

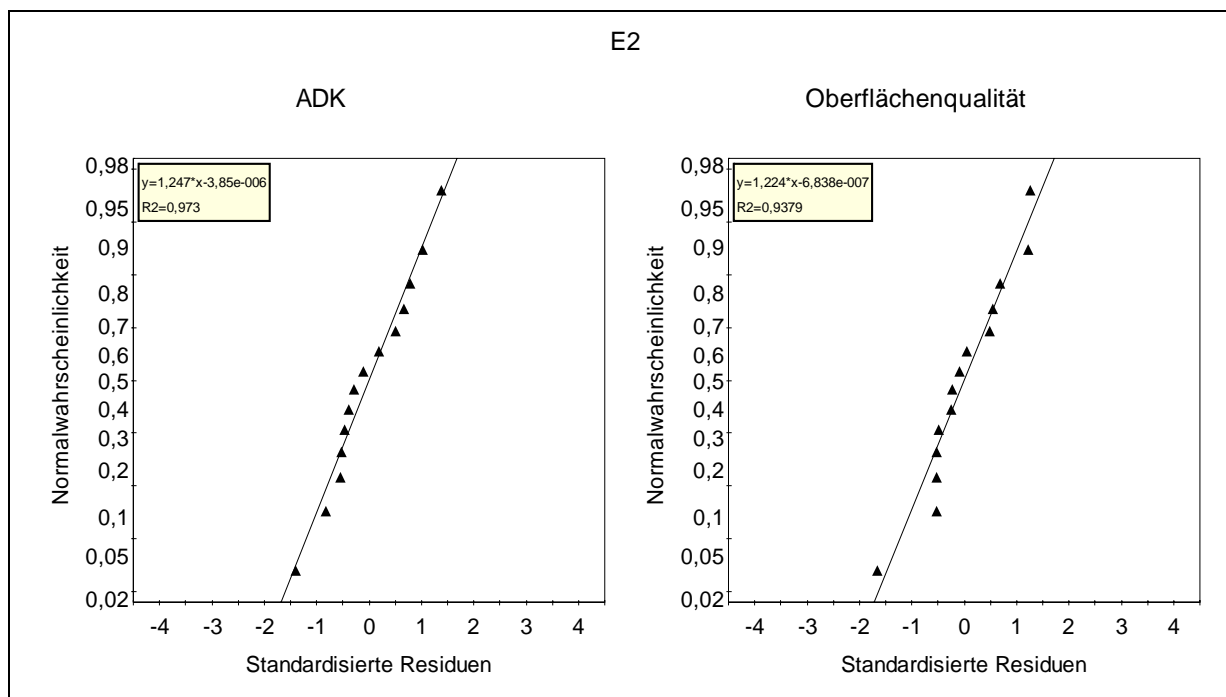


Abb. A 5: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „ADK“ und „Oberflächenqualität“ auf dem Edelstahl-Substrat E2

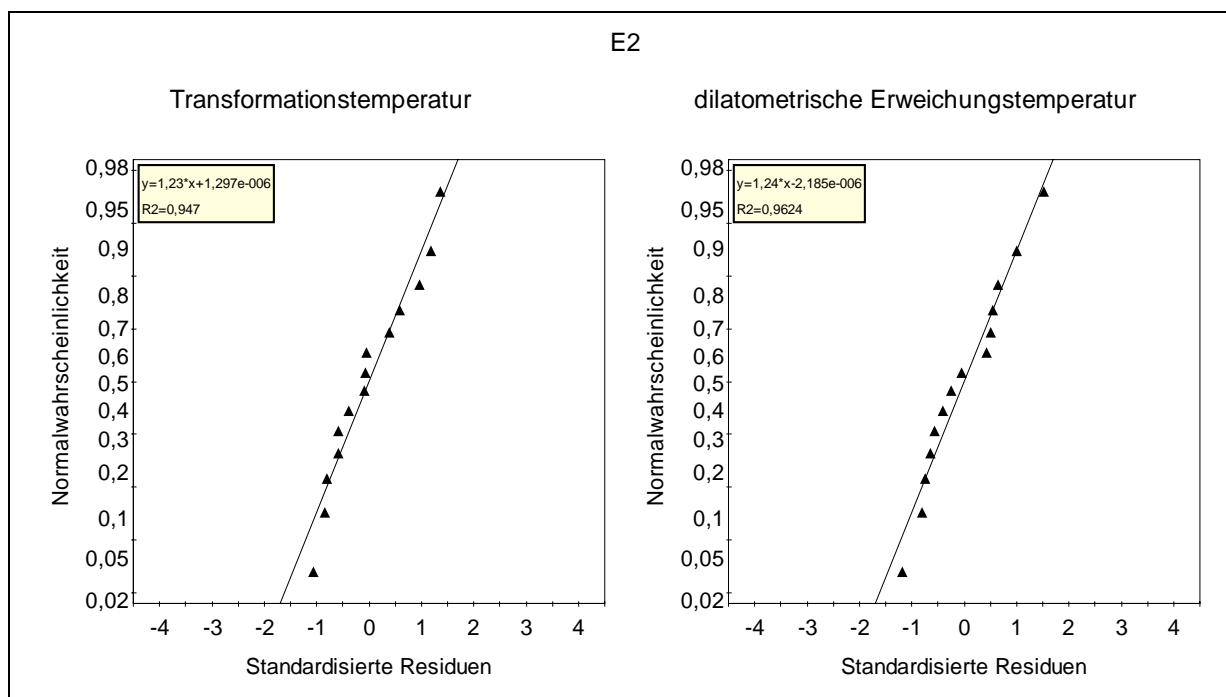


Abb. A 6: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ auf dem Edelstahl-Substrat E2

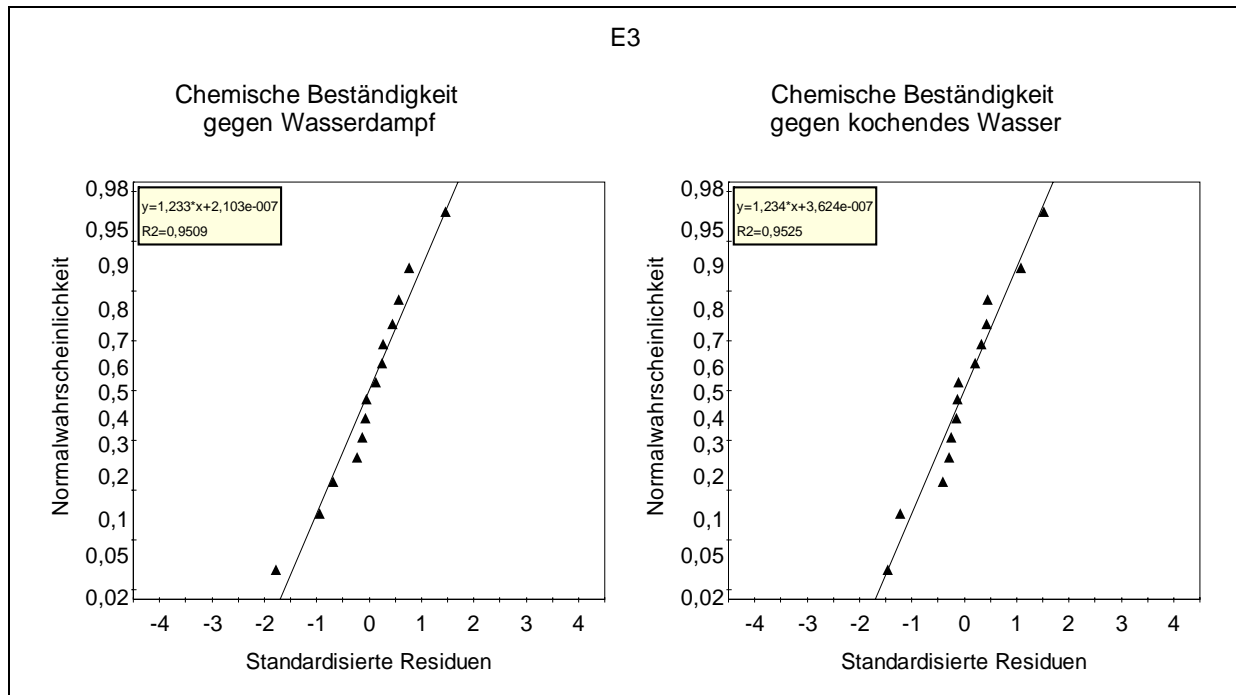


Abb. A 7: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochendes Wasser“ auf dem Edelstahl-Substrat E3

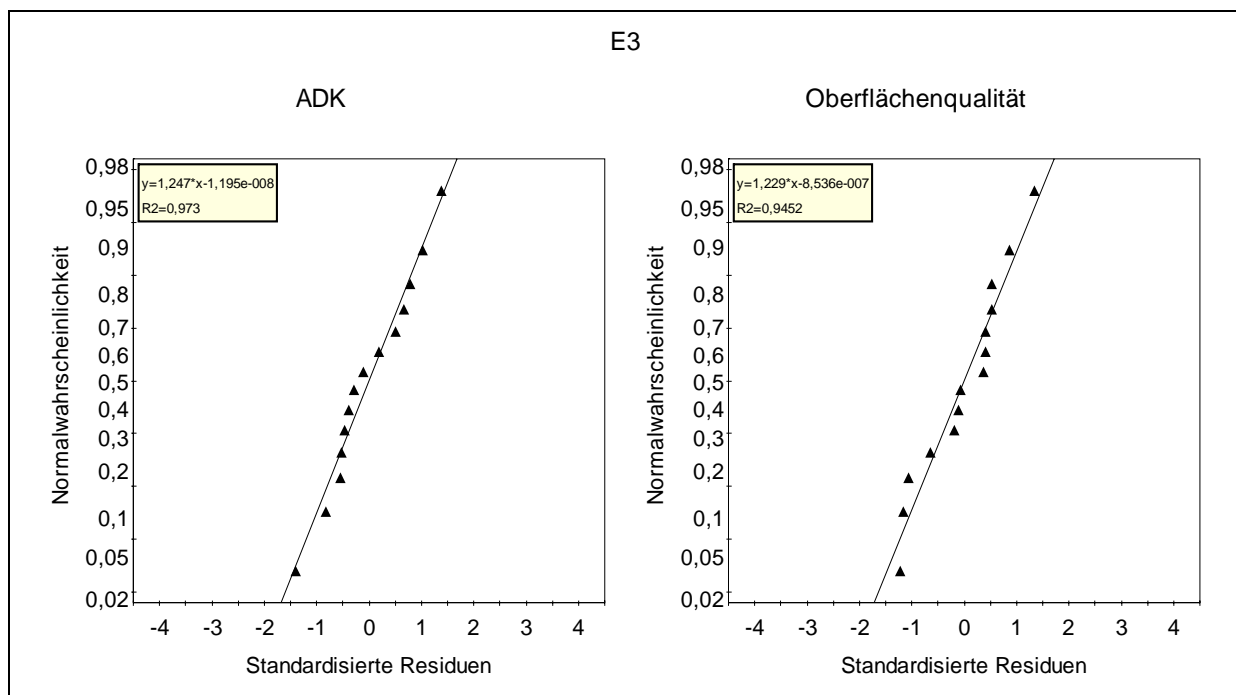


Abb. A 8: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „ADK“ und „Oberflächenqualität“ auf dem Edelstahl-Substrat E3

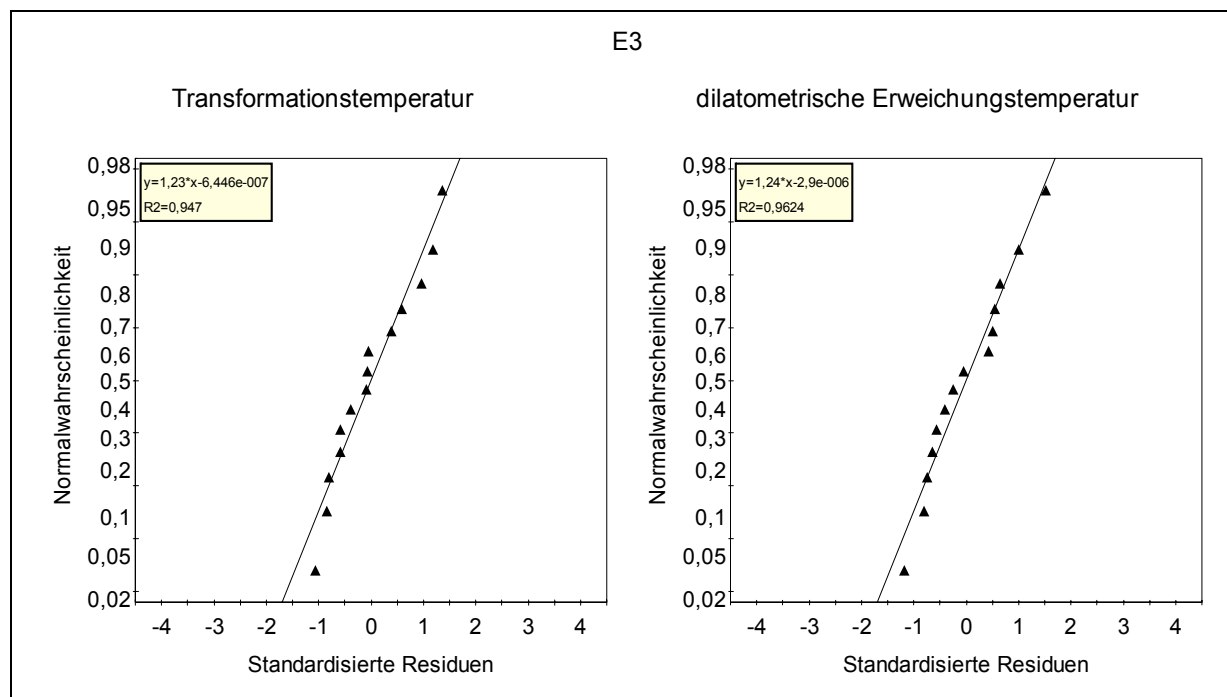


Abb. A 9: Grafische Darstellung des Tests der Normalverteilung der Residuen für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ auf dem Edelstahl-Substrat E3

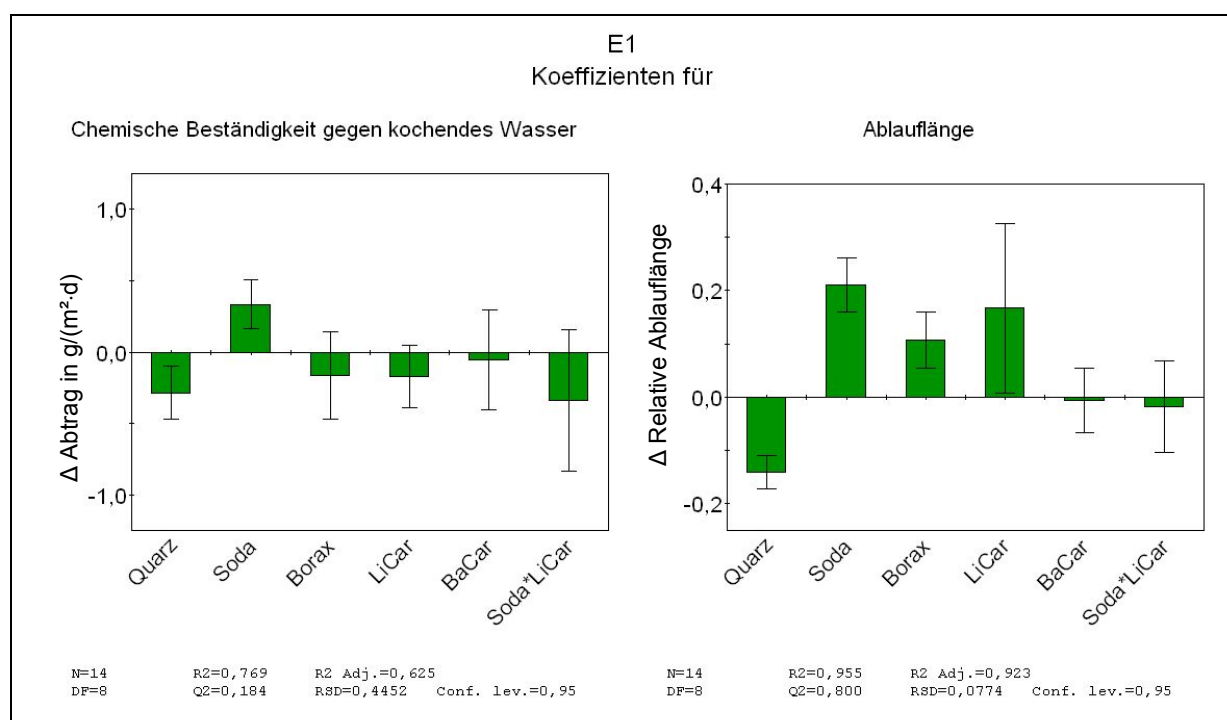


Abb. A 10: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser“ und „Ablauflänge“ für das Edelstahl-Substrat E1

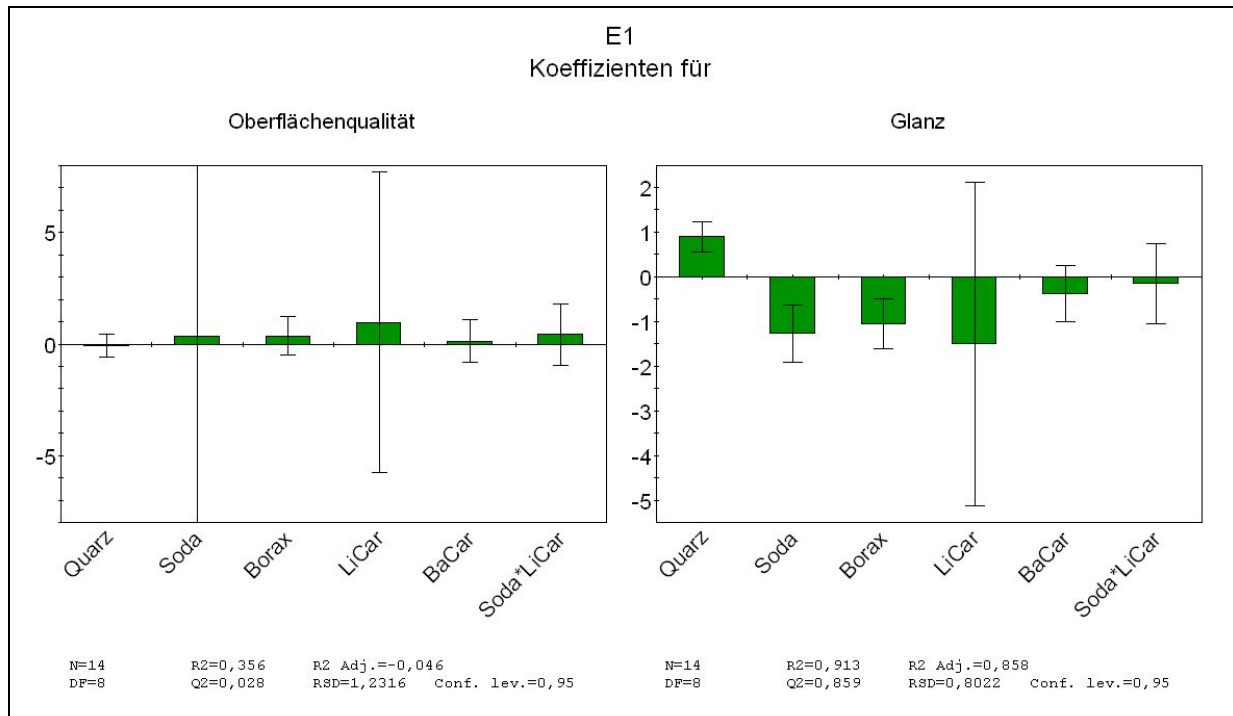


Abb. A 11: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Oberflächenqualität“ und „Glanz“ für das Edelstahl-Substrat E1

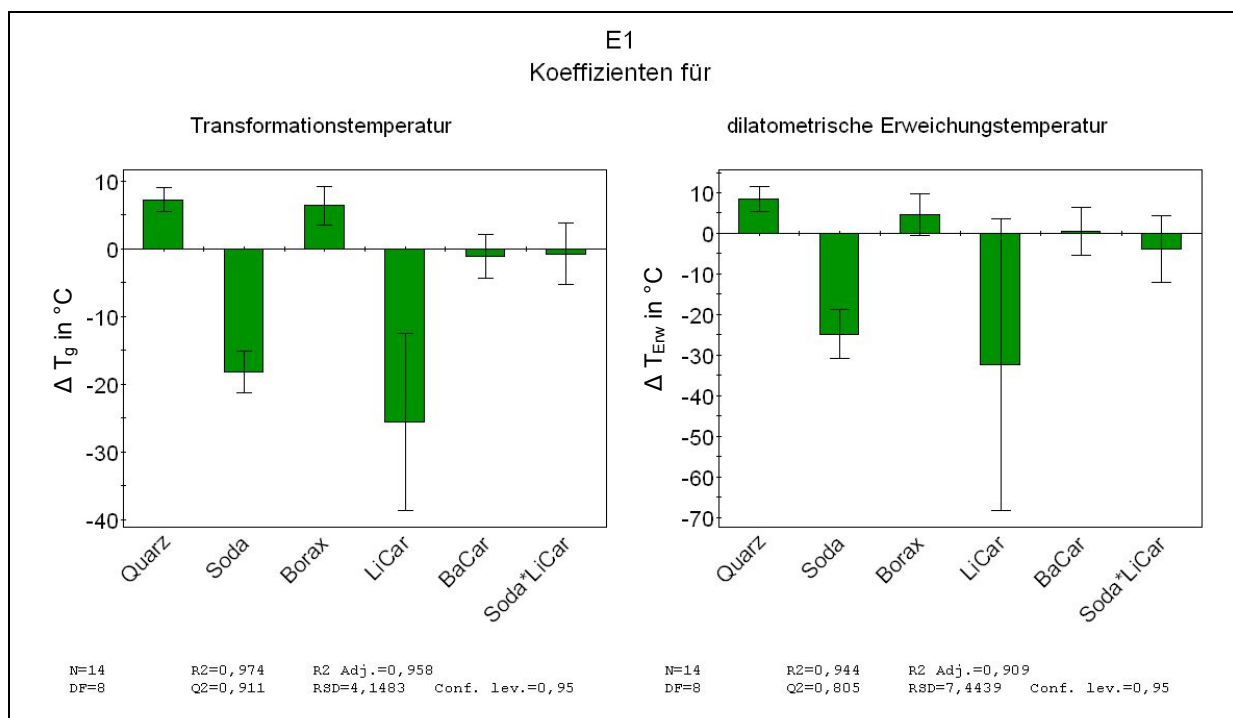


Abb. A 12: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ für das Edelstahl-Substrat E1

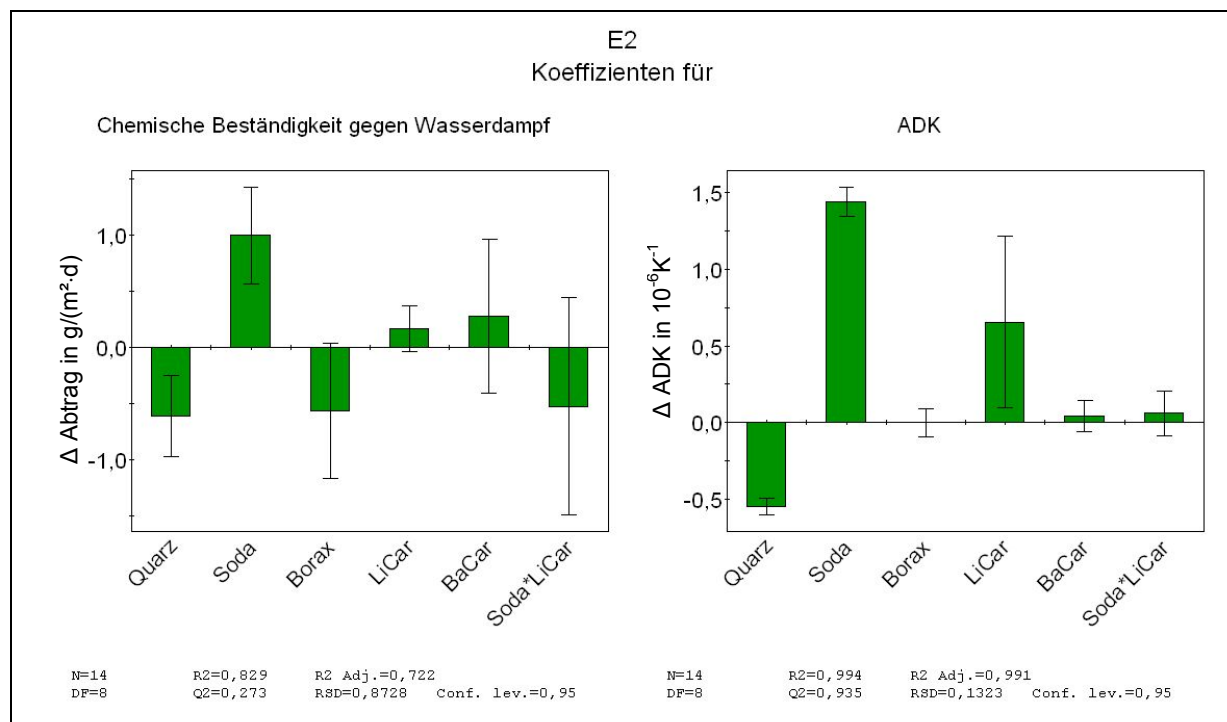


Abb. A 13: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf“ und „ADK“ für das Edelstahl-Substrat E2

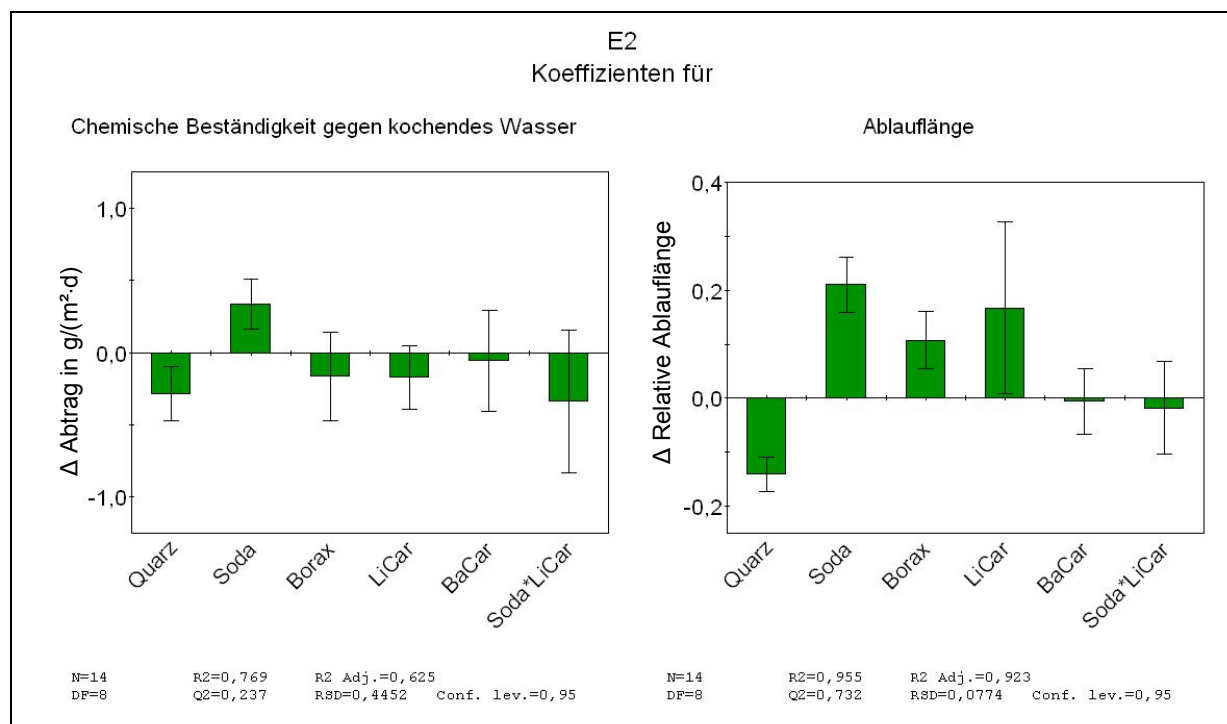


Abb. A 14: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser“ und „Ablauflänge“ für das Edelstahl-Substrat E2

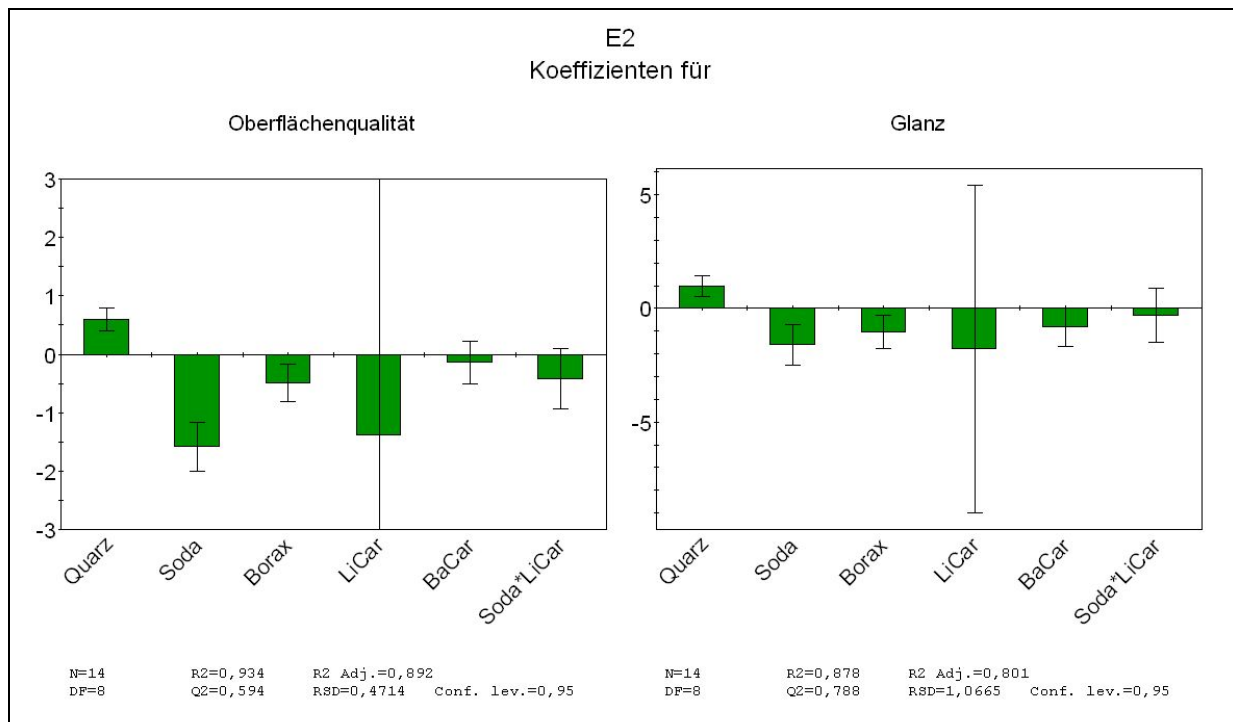


Abb. A 15: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Oberflächenqualität“ und „Glanz“ für das Edelstahl-Substrat E2

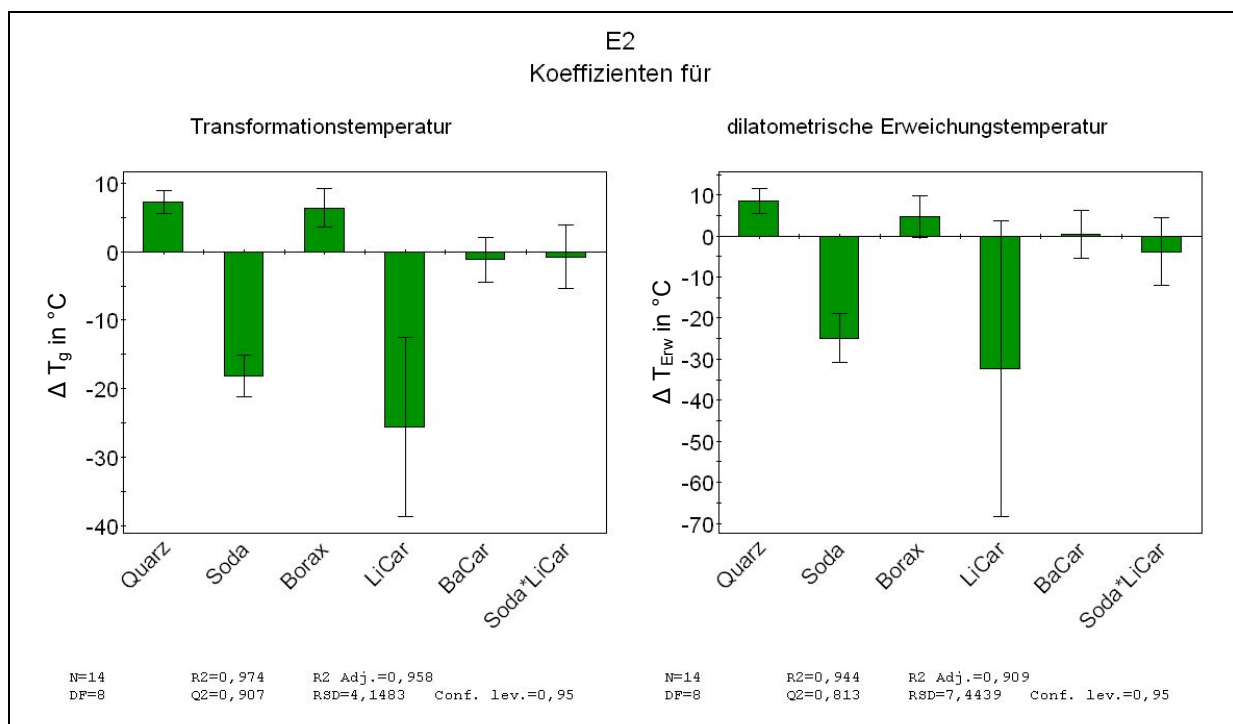


Abb. A 16: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ für das Edelstahl-Substrat E2

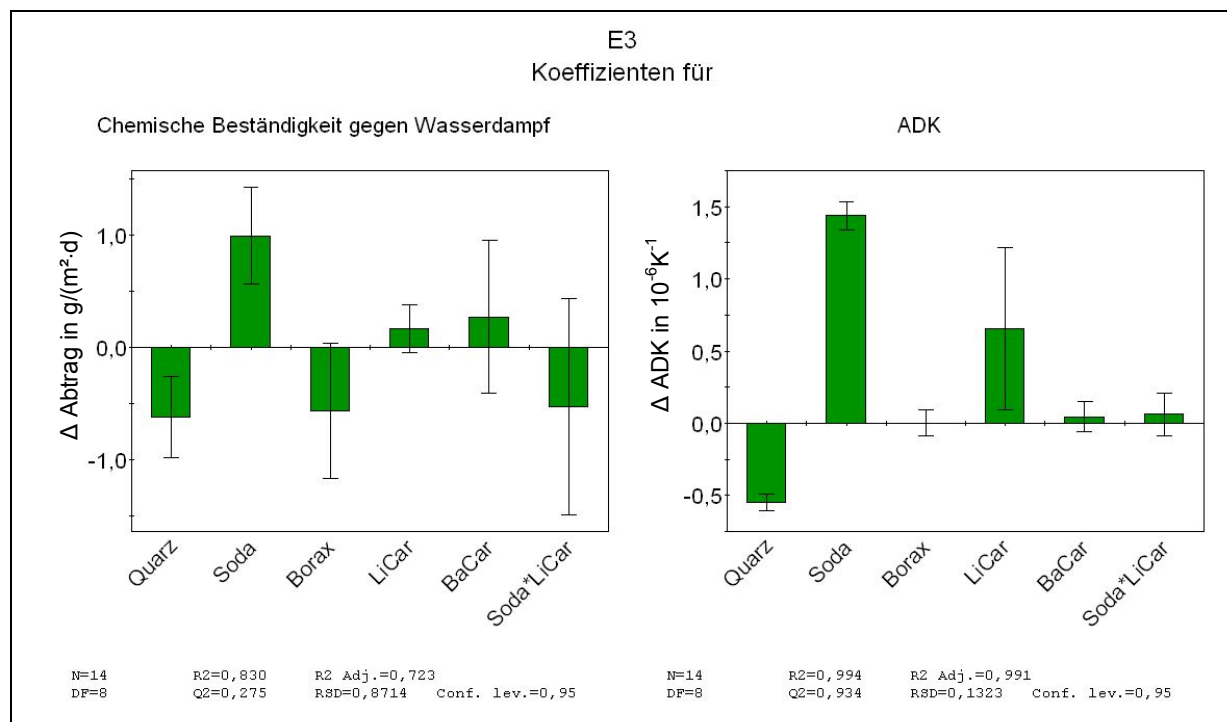


Abb. A 17: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen Wasserdampf“ und „ADK“ für das Edelstahl-Substrat E3

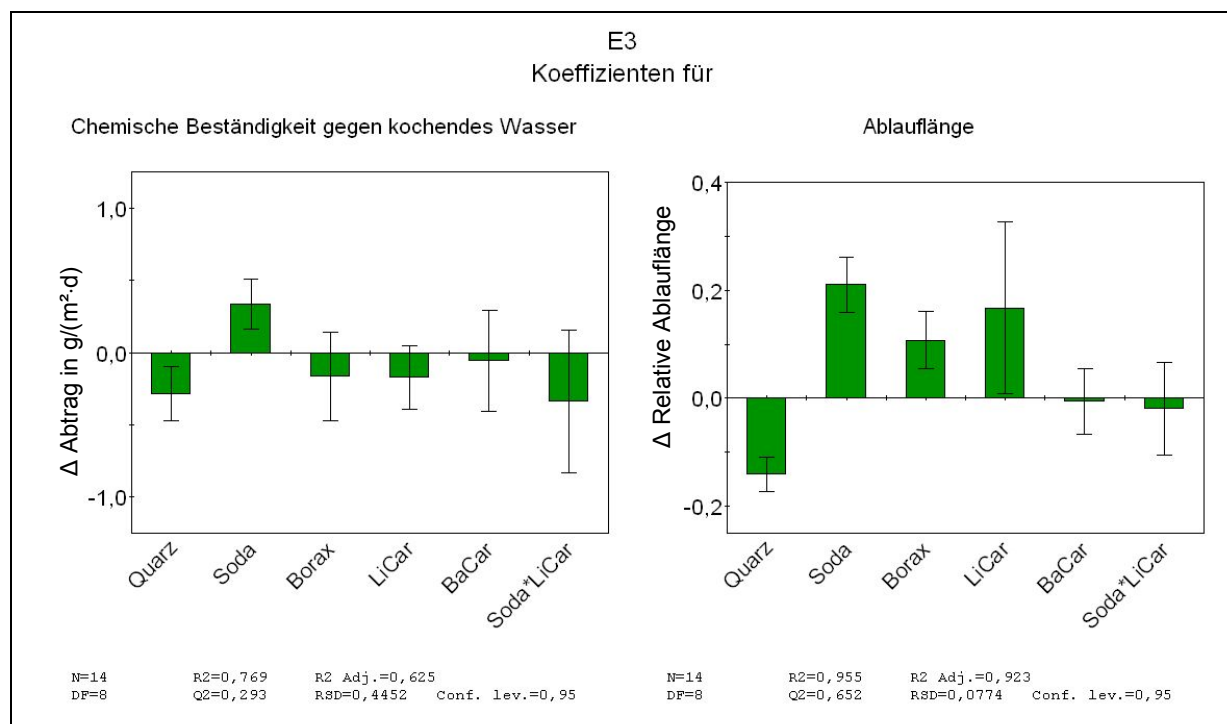


Abb. A 18: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Chemische Beständigkeit gegen kochendes Wasser“ und „Ablauflänge“ für das Edelstahl-Substrat E3

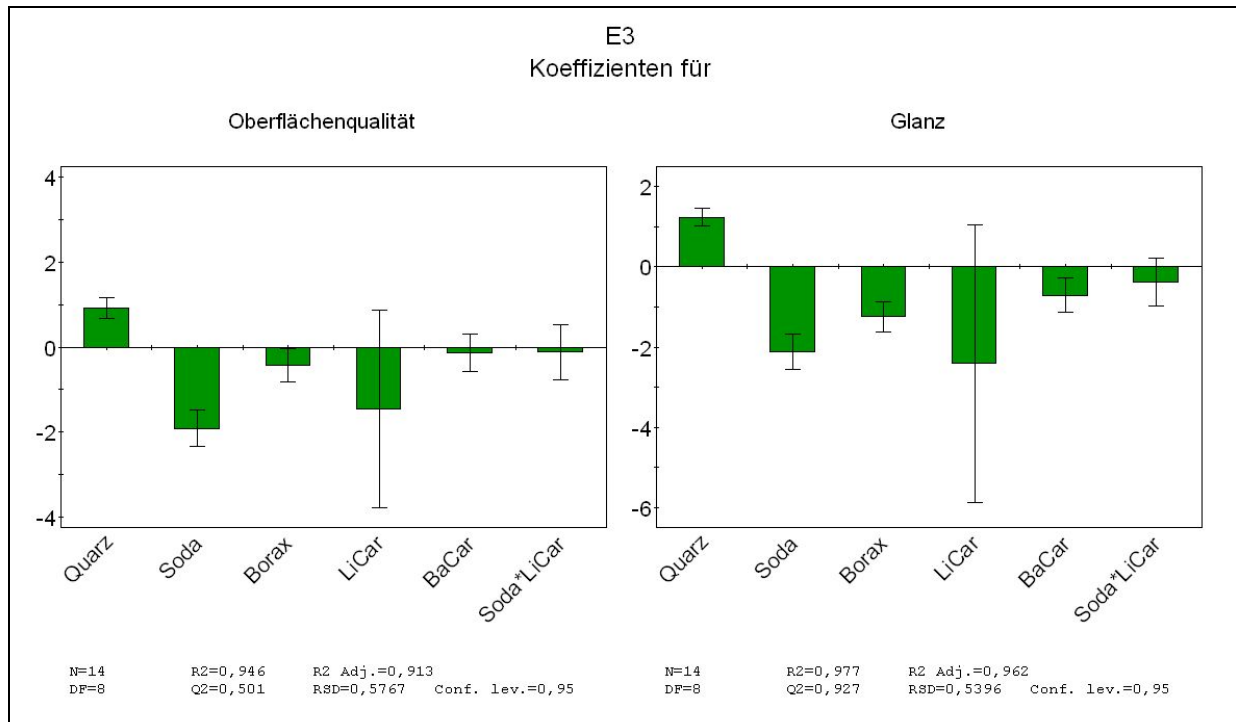


Abb. A 19: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „Oberflächenqualität“ und „Glanz“ für das Edelstahl-Substrat E3

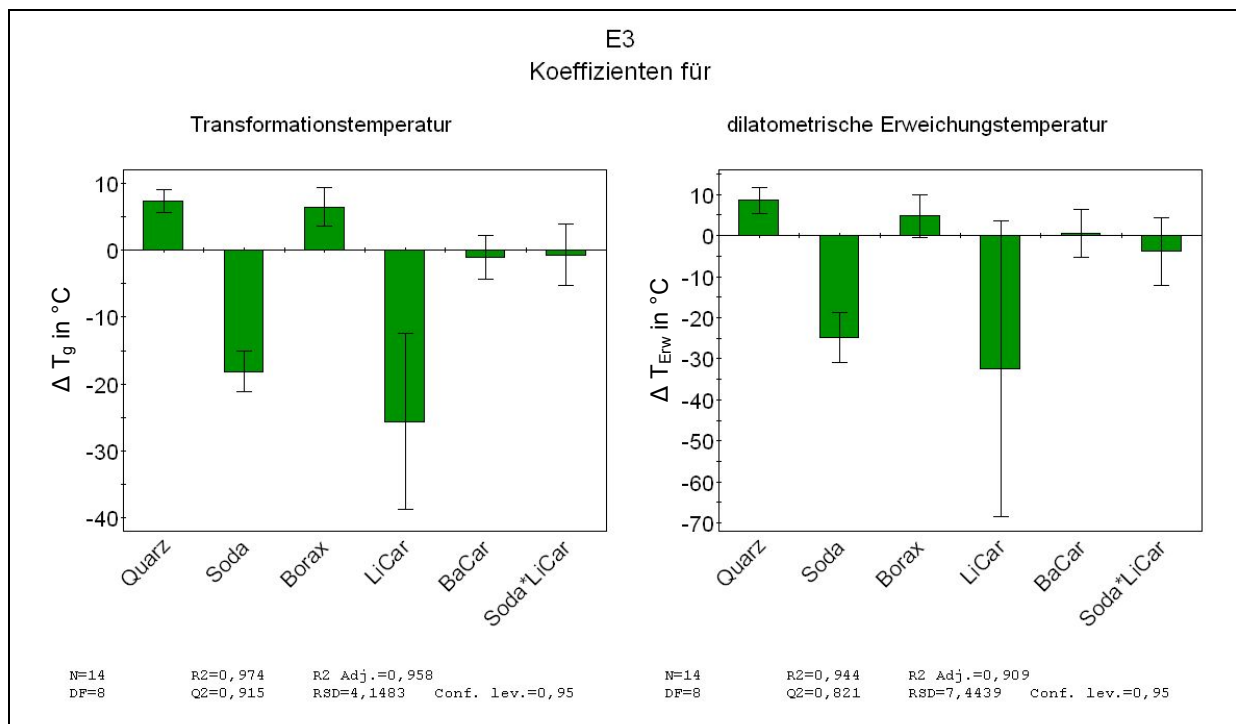


Abb. A 20: Koeffizienten-Plot für die Email-Eigenschaften „T_g“ und „T_{Erw}“ für das Edelstahl-Substrat E3

8 Symbolverzeichnis

Abkürzungen

NWB	Netzwerkbildner
NWW	Netzwerkwandler
PEI	Porcelaine Enamel Institute
REM	Rasterelektronenmikroskop
SQ	Summe der quadrierten Abweichungen
TWB	Temperaturwechselbeständigkeit
VIF	Variance Inflation Factor

Symbole

ADK	Ausdehnungskoeffizient	$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$
c	Anzahl der Realisierungen eines Versuchspunktes	
k	Anzahl der Faktoren	
K	Anzahl der Regressionskoeffizienten	
m	Anzahl der Faktorstufenkombinationen	
N	Anzahl der Versuchspunkte	
σ	Standardabweichung	
s^2	Versuchsstreuung	
T_E	Erstarrungstemperatur	$[\text{K}] [^{\circ}\text{C}]$
T_{Erw}	dilatometrische Erweichungstemperatur	$[\text{K}] [^{\circ}\text{C}]$
T_g	Transformationstemperatur	$[\text{K}] [^{\circ}\text{C}]$
T_N	Neutraltemperatur	$[\text{K}] [^{\circ}\text{C}]$
y	Messwert	
\bar{y}	Mittelwert	
\hat{y}	Modellschätzwert	